

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Hidrogenação catalítica de resíduos para produção de biocombustíveis líquidos

Bárbara Madaíl de Carvalho e Melo

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
Doutora Paula Costa, FCUL
Doutora Filomena Pinto, FCUL

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Hidrogenação catalítica de resíduos para produção de biocombustíveis líquidos

Bárbara Madaíl de Carvalho e Melo

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Agradecimentos

A concretização desta dissertação de mestrado põe termo a uma fase na minha vida e consequentemente sinto-me muito grata a todos os que permitiram a sua realização e a tão desejada conclusão deste ciclo.

À Doutora Paula Costa, o meu profundo agradecimento por me ter recebido como orientanda e a possibilidade de realização deste trabalho. Agradeço muito a compreensão, paciência, orientação, apoio indispensável durante a realização dos ensaios experimentais, a pronta disponibilidade para esclarecimento de dúvidas, sempre que necessário, e a partilha de conhecimento ao longo de todo o trabalho.

À Doutora Filomena Pinto agradeço muito por me ter recebido como co-orientanda, todo o apoio e partilha de conhecimento e pronta disponibilidade de auxílio e esclarecimento de dúvidas para realização do presente trabalho.

Agradeço a todos os colaboradores do LNEG com os quais me cruzei durante a realização deste trabalho e que foram sempre tão amáveis comigo, em especial ao Dr. Miguel Miranda pelo apoio e auxílio que me prestou sempre que foi necessário.

Por último, e não menos importante, um grande agradecimento aos meus pais e irmão, em particular à minha mãe pelo apoio infinito que sempre me deu, tendo sido sempre o meu pilar nas horas de maior desalento ao longo do curso. À Saudade: obrigada pela paz de espírito que me permitiu e que tanto necessitei ao longo destes anos.

Abstract

The population growth is probably the most significant factor in the complex problems that humanity faces today. The resulting demand for energy resources, mainly fossil, the increase in emissions of greenhouse gases, climate change and waste production increase, add to the list of pressing issues.

The development of energy production technologies, able to replace fossil fuels in a sustainable and economically viable way, allied to the valorization of waste has been the subject of the scientific community. One process that has been studied and evaluated over the years for the production of liquid fuels, is the hydrogenation process applied to plastic and/or lignocellulosic biomass waste, which enables the breaking and saturation of these molecules into hydrocarbons, similar to the composition of oil. The resulting fuel can be used in conventional engines.

The present work consisted in the catalytic hydrogenation of a mixture of two different matters: rice husk (20%) and polyethylene (80%), in order to analyze the composition of the gaseous and liquid fractions obtained in the process. Three catalysts were used: *Zeolite Socony Mobil-5* (ZSM-5), FCC (Fluid Catalytic Cracking) catalyst and Cobalt-Molibdenium supported on alumina (CoMo/Al₃O₂), in order to evaluate which one is the most advantageous for the process. The comparison of the catalytic tests with the non-catalytic test, carried out under the same experimental conditions, was also made, in order to evaluate whether it is advantageous or not to use a catalyst in the process.

Two sets of experimental conditions were studied. In the first group the tests were carried out at temperature of 430°C, 10 minute reaction time and an initial hydrogen pressure of 2 bar. In the second group the reaction temperature was 390°C, the reaction time was 35 minutes and the initial hydrogen pressure was 6bar.

The tests from which better results were obtained, in the two groups of experimental conditions, in terms of conversion and/or higher percentage of saturated compounds, short-chain hydrocarbons in the gasoline range of C₅-C₁₂, were the non-catalytic tests and the tests catalysed by bifunctional catalyst CoMo/Al₃O₂, under both experimental conditions considered.

Keywords: Hydrogenation, Biofuels, Rice husk, Polyethylene, Waste

Resumo

O crescimento populacional é, provavelmente, o fator mais significativo nos complexos problemas que a humanidade enfrenta atualmente. A resultante demanda de recursos energéticos, principalmente fósseis, o aumento das emissões de gases com efeito de estufa, as alterações climáticas e o aumento de produção de resíduos, somam-se à lista de questões prementes.

O desenvolvimento de tecnologias de produção energética, capazes de substituir os combustíveis fósseis, de uma forma sustentável e economicamente viável, aliado à eliminação de resíduos, tem sido alvo da comunidade científica. Um dos processos que tem sido estudado e avaliado, ao longo dos últimos anos, para produção de combustíveis líquidos, é o processo de hidrogenação de resíduos plásticos e/ou de biomassa lignocelulósica, permitindo a quebra destas moléculas e saturação das mesmas em hidrocarbonetos, semelhantes à composição do petróleo. O combustível resultante pode ser usado em motores convencionais.

O presente trabalho consistiu na hidrogenação catalítica de uma mistura de duas matérias diferentes, casca de arroz (20%) e polietileno (80%), com intuito de analisar as composições das frações gasosa e líquidas obtidas no processo. Foram utilizados três catalisadores: *Zeolite Socony Mobil-5* (ZSM-5), catalisador de FCC (Fluid Catalytic Cracking) e Cobalto-Molibdénio suportado em alumina ($\text{CoMo}/\text{Al}_3\text{O}_2$) de modo a avaliar qual o mais vantajoso para o processo. Foi feita também a comparação dos ensaios catalíticos com o ensaio não-catalítico, realizado nas mesmas condições experimentais, de modo a avaliar se há vantagem de se recorrer a um catalisador no processo.

Foram estudados dois grupos de condições experimentais. No primeiro grupo recorreu-se a uma temperatura de 430°C, um tempo de reação de 10 minutos e uma pressão inicial de hidrogénio de 2 bar. No segundo grupo a temperatura de reacção foi 390°C, o tempo de reação foi de 35 minutos e a pressão inicial de hidrogénio foi de 6 bar.

Os ensaios onde se obtiveram melhores resultados, nos dois grupos de condições experimentais, a nível de rendimento mássico e/ou maior percentagem de compostos saturados e de cadeia curta, na gama da gasolina C5-C12, foram os ensaios não-catalíticos e os ensaios catalisados pelo catalisador bifuncional $\text{CoMo}/\text{Al}_3\text{O}_2$ sob as duas condições experimentais consideradas.

Palavras Chave: Hidrogenação, Biocombustíveis, Casca de Arroz, Polietileno, Resíduos

Índice

Agradecimentos.....	III
Abstract.....	IV
Resumo	V
Índice	VI
Índice de Figuras	X
Índice de Tabelas.....	XIV
Lista de símbolos e abreviaturas.....	XV
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento geral	1
1.2 Situação energética global	1
1.3 Setor dos transportes.....	3
1.4 Emissões de gases com efeito de estufa.....	4
1.5 Produção de Resíduos.....	5
1.6 Enquadramento e descrição do trabalho	7
2 Biocombustíveis	8
2.1 Biocombustíveis líquidos	10
2.2 Produção e consumo de biocombustíveis	12
2.3 Impactos da utilização de biocombustíveis.....	14
2.4 Enquadramento legislativo	15
3 Resíduos como matéria-prima	16
3.1 Definição de Resíduo	16
3.1.1 Tipos de Resíduos.....	16
3.2 Matérias poliméricas	17
3.2.1 Definição de polímero	17
3.2.2 Classificação de polímeros	18
3.2.3 Polietileno.....	19
3.2.4 Produção e Consumo de plásticos.....	21
3.2.5 Medidas de prevenção e valorização de resíduos.....	22
3.2.6 Gestão de resíduos plásticos	24
3.2.6.1 Deposição em aterro	24
3.2.6.2 Reciclagem	24
3.2.7 Situação geral na reciclagem e recuperação energética dos plásticos	28
3.3 Matérias lignocelulósicas	29
3.3.1 Celulose.....	30

3.3.2	Hemicelulose	30
3.3.3	Lignina	31
3.3.4	Casca de arroz.....	31
3.3.4.1	Aplicações	33
3.3.4.2	Produção e consumo orizícola	33
3.3.5	Medidas de gestão de resíduos agrícolas	35
4	Hidrogenação	36
4.1	Processo de hidrogenação: condições, reações e mecanismos	36
4.1.1	<i>Hydrocracking</i> de plásticos	36
4.1.2	Hidrogenação de Biomassa.....	38
4.2	Hidrogenação catalítica	41
4.2.1	ZSM-5	42
4.2.2	Catalisador FCC	45
4.2.3	CoMo/Al ₂ O ₃	46
4.3	Estudos de hidrogenação	47
4.3.1	Hidrogenação de resíduos plásticos	47
4.3.2	Hidrogenação de biomassa e co-hidropirólise com resíduos de biomassa	49
5	Justificação do presente trabalho	53
6	Processo Experimental	55
6.1	Caracterização da matéria-prima	55
6.1.1	Análise Imediata e Elementar	55
6.2	Metodologia experimental	56
6.2.1	Equipamento Experimental.....	56
6.2.2	Ensaio de hidrogenação.....	57
6.3	Metodologia Analítica	58
6.3.1	Recolha, tratamento e análise do produto gasoso.....	58
6.3.1.1	Análise composicional da fração gasosa.....	58
6.3.1.2	Cálculo da densidade do gás.....	58
6.3.1.3	Cálculo de PCS _G do gás.....	59
6.3.1.4	Índice de Wobbe.....	59
6.3.1.5	Limites de inflamabilidade	59
6.3.1.6	Rendimento mássico gasoso	60
6.3.2	Recolha, tratamento e análise dos produtos líquidos e sólidos.....	60
6.3.2.1	Destilação da fração líquida.....	61
6.3.2.2	Análise composicional da fração líquida	61
6.3.2.3	Extração sólido-líquido.....	61
6.3.2.4	Rendimento mássico produto líquido e sólido	62

7	Apresentação e discussão de resultados.....	63
7.1	Perfil de temperatura	63
7.2	Rendimentos dos ensaios	64
7.2.1	Condições experimentais I.....	64
7.2.2	Condições experimentais II	66
7.3	Análise da fração gasosa.....	67
7.3.1	Composição da fração gasosa	67
7.3.1.1	Condições experimentais I.....	67
7.3.1.2	Condições Experimentais II.....	69
7.3.2	Propriedades do combustível	71
7.3.2.1	Densidade	71
7.3.2.1.1	Condições experimentais I.....	71
7.3.2.1.2	Condições experimentais II	72
7.3.2.2	Poder Calorífico Superior	73
7.3.2.2.1	Condições experimentais I.....	73
7.3.2.2.2	Condições experimentais II	74
7.3.2.3	Índice de Wobbe.....	74
7.3.2.3.1	Condições experimentais I.....	74
7.3.2.3.2	Condições experimentais II	75
7.3.2.4	Limites de inflamabilidade	76
7.3.2.4.1	Condições experimentais I.....	76
7.3.2.4.2	Condições experimentais II	77
7.4	Análise da fração líquida	77
7.4.1	Composição da fração líquida.....	77
7.4.1.1	Condições experimentais I.....	78
7.4.1.2	Condições experimentais II	81
7.4.2	Gama de compostos	84
7.4.3	Curvas de destilação	86
7.4.3.1	Condições experimentais I.....	86
7.4.3.2	Condições experimentais II	87
7.5	Efeito das condições experimentais nos ensaios	88
7.5.1	Sem catalisador.....	89
7.5.2	Na presença de FCC	90
7.5.3	Na presença de CoMo.....	91
7.5.4	Na presença de ZSM-5	92
8	Conclusão.....	93
9	Críticas ao trabalho e sugestões de trabalho futuro.....	96

10	Referências	97
	ANEXO A.....	106
	ANEXO B	109

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Evolução do consumo energético mundial por combustível entre 1965 e 2035.*Renováveis inclui biocombustíveis (adaptado de BP Outlook 2035, 2015).....	2
Figura 1.2 - Evolução do consumo energético mundial por setor entre 1965 e 2035. *Outros: setor agrícola, residencial e comercial (adaptado de BP Outlook 2035, 2015).....	2
Figura 1.3 - Consumo de petróleo mundial por setor em 2013, dados retirados de EIA 2015 (Outros: setor agrícola, residencial, comercial)	4
Figura 1.4 - Estimativa da evolução das emissões de CO ₂ , no mundo, entre 2007 e 2035 (adaptado de Atabani et al, 2012)	5
Figura 1.5 - Comparação do tipo de resíduos sólidos urbanos produzidos em países com diferentes níveis de rendimento (dados retirados de UNEP, 2011 e Chalmin e Gaillochet, 2009).....	6
Figura 2.1 - Exemplos de algumas rotas de conversão de várias matérias-primas através de vários processos químicos, bioquímicos e termoquímicos e respetivos biocombustíveis resultantes (adaptado de Davis e Hay, 2014).....	9
Figura 2.2 - Produção global de biodiesel 2000-2014 (adaptado de GRFA, 2015).....	12
Figura 2.3 - Produção global de bioetanol 1981-2014 (adaptado de GRFA, 2015)	13
Figura 3.1 - Polimerização do polietileno por adição	20
Figura 3.2 - Produção mundial de plásticos por região em 2014 (dados retirados de PlasticsEurope 2015)	21
Figura 3.3 - Consumo de plásticos por setor na UE 28 + Noruega e Suíça em 2014. (dados retirados de PlasticsEurope, 2015) *Outros: consumo doméstico e aplicações domésticas, mobiliário, desporto, saúde e segurança).....	22
Figura 3.4 - Consumo europeu de plásticos por tipo de polímero em 2014 (dados retirados de PlasticsEurope, 2015) *Outros: painéis revestidos a Teflon (PTFE), jantes de automóvel (ABS), revestimentos de telhados, etc.	22
Figura 3.5 - Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas - (adaptado de Spinacé e De Paoli, 2005) *PET- Poli(tereftalato de etileno), PEAD- Polietileno de alta densidade, PVC- Poli(cloreto de vinilo), PEBD- Polietileno de baixa densidade, PP- polipropileno.....	25
Figura 3.6 - Tratamento de resíduos de plástico pós-consumo na UE-28 + Suíça + Noruega (adaptado de PlasticsEurope, 2015)	28
Figura 3.7 - Resíduos plásticos recolhidos em Portugal, em 2015 (dados retirados de www.pontoverde.pt) *EPS- Poliestireno expandido (vulgo esferovite)	29
Figura 3.8 - Estrutura molecular da celulose (Kobayashi et al, 2015)	30
Figura 3.9 - Estrutura molecular da hemicelulose (Kobayashi et al, 2015).....	31
Figura 3.10 - Estrutura molecular da lignina (Kobayashi et al, 2015)	31
Figura 3.11 - Produção total de arroz <i>paddy</i> , em toneladas, no ano de 2014 para os principais produtores orizícolas mundiais (dados retirados de FAOSTAT, 2016)	34
Figura 3.12 - Produção total de arroz <i>paddy</i> , em toneladas, no ano de 2014, na Europa (dados retirados de FAOSTAT, 2016).....	34
Figura 4.1 - Estrutura de um ião carbénio formado a partir de uma parafina (adaptado de Bhutani, 2007)	37
Figura 4.2 - Exemplos de algumas reações que ocorrem no processo de hidrogenação de biomassa (adaptado de Ardiyanti et al, 2015)	39
Figura 4.3 - Alguns potenciais químicos e combustíveis produzidos a partir da conversão catalítica da celulose (adaptado de Zhou et al, 2011)	41
Figura 4.4 - Estrutura do zeólito ZSM-5 (Guisnet et al, 2008)	44
Figura 4.5 - Estrutura do Zeólito-Y/ Faujasite (Guisnet et al, 2008).....	46

Figura 4.6 - Representação esquemática modelo do catalisador CoMoS/Al ₂ O ₃ sob condições de reação (adaptado de Pawelec e Fierro, 2015).....	47
Figura 4.7- Proposta de reacções na conversão de mistura de matérias lignocelulósicas/PE para a produção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos na gama de combustíveis de transporte (adaptado de/feito com base em Zhang et al, 2016 e http://pubs.rsc.org).....	51
Figura 6.1 - Esquema de instalação utilizada nos ensaios. 1-Autoclave; 2- Forno; 3- Agitador; 4- Serpentina de arrefecimento; 5- Tubo de recolha do líquido; 6- Termopar (autoclave); 7- Tubo de entrada dos gases; 8- Tubo de escape dos gases; 9- Líquido de refrigeração; 10- Manómetro; 11- Medidor de gases; 12- Termopar (forno); 13- Controlo da válvula de arrefecimento; 14- Válvula de recolha de gases; 15- Controlo e leitura da velocidade de agitação; 16- Controlador digital; 17- Garrafas de hidrogénio (H ₂) e azoto (N ₂) (Pinto <i>et al</i> , 2012).....	56
Figura 7.1 - Perfil de aquecimento, arrefecimento e pressão do ensaio com ZSM-5 a T=390°C, P=6bar e TR=35 min	63
Figura 7.2 - Comparação do efeito dos catalisadores no rendimento mássico dos produtos resultantes nos ensaios (T=430°C; P=2bar; TR=10 min).....	64
Figura 7.3 - Comparação do efeito dos catalisadores no rendimento mássico dos produtos resultantes nos ensaios (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).....	66
Figura 7.4 - Comparação da percentagem volumétrica relativa de CO ₂ , CO, parafinas, olefinas e hidrocarbonetos (CnHm) resultantes em cada ensaio (T=430°C; P=2bar; TR=10 min)	68
Figura 7.5 - Comparação da percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos constantes no produto gasoso obtido em cada ensaio (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B)	69
Figura 7.6 - Comparação da percentagem volumétrica relativa de CO ₂ , CO, parafinas, olefinas e hidrocarbonetos (CnHm) resultantes em cada ensaio (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).	69
Figura 7.7 - Comparação da percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos constantes no produto gasoso obtido em cada ensaio (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)(Legenda Tabela B.I ANEXO B)	70
Figura 7.8 - Comparação da densidade dos gases produzidos em cada ensaio com e sem H ₂ (T=430°C; P=2bar; TR=10 min)	71
Figura 7.9 - Comparação da densidade dos gases produzidos em cada ensaio com e sem H ₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)	72
Figura 7.10 - Comparação do PCS _G do produto gasoso obtido em cada ensaio com e sem H ₂ (T=430°C; P=2bar; TR=10 min)	73
Figura 7.11 - Comparação do PCS _G do produto gasoso obtido em cada ensaio com e sem H ₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).....	74
Figura 7.12 - Comparação do Índice de Wobbe Superior do produto gasoso de cada ensaio com e sem H ₂ (T=430 °C; P=2bar; TR=10 min)	75
Figura 7.13 - Comparação do Índice de Wobbe Superior do produto gasoso em cada ensaio com e sem H ₂ (T=390 °C; P=6bar; TR=35 min).....	75
Figura 7.14 - Comparação dos limites de inflamabilidade inferior para cada ensaio com e sem H ₂ (T=430°C; P=2bar; TR=10 min).....	76
Figura 7.15 - Comparação dos limites de inflamabilidade superior para cada ensaio com e sem H ₂ (T=430°C; P=2bar; TR=10 min).....	76
Figura 7.16 - Comparação dos limites de inflamabilidade superior para cada ensaio com e sem H ₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).....	77
Figura 7.17 - Comparação dos limites de inflamabilidade inferior para cada ensaio com e sem H ₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).....	77

Figura 7.18 - Comparação da composição volumétrica relativa de n-parafinas, n-olefinas e n-aromáticos na fase líquida produzida em cada ensaio (T=430°C; P=2bar; TR=10 min).....	78
Figura 7.19 - Composição volumétrica relativa dos n-aromáticos presentes na fracção líquida nos ensaios sob as condições experimentais I (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).....	79
Figura 7.20 - Percentagem volumétrica relativa das espécies de n-alcanos nos vários ensaios (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda na Tabela B.1, ANEXO B)	80
Figura 7.21 - Composição volumétrica relativa das n-olefinas presentes na fracção líquida nos ensaios sob as condições experimentais I (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).	81
Figura 7.22 - Comparação da composição volumétrica relativa de n-parafinas, n-olefinas e aromáticos na fase líquida produzida em cada ensaio (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)	81
Figura 7.23 - Composição volumétrica relativa dos n-aromáticos presentes na fracção líquida nos ensaios sob as condições experimentais II (T=390°C; P=6bar; TR=35 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).....	82
Figura 7.24 - Percentagem volumétrica relativa das espécies de n-alcanos nos vários ensaios (T=390°C; P=6bar; TR=35 min) (Legenda na Tabela B.I, ANEXO B)	83
Figura 7.25 - Composição volumétrica relativa das n-olefinas presentes na fracção líquida nos ensaios sob as condições experimentais II (T=390°C; P=6bar; TR=35 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).	84
Figura 7.26 - Seletividade dos compostos na gama da gasolina (C5-C12) e na gama do gasóleo (C13-C20) em todos os ensaios	85
Figura 7.27 - Percentagem total de compostos na gama da gasolina (C5-C12) e do gasóleo (C13-C20) na fracção líquida produzida em todos os ensaios	86
Figura 7.28 - Comparação das curvas de destilação obtidas em cada ensaio com as curvas da gasolina e gasóleo para T=430°C, P=2bar, TR=10 min.....	87
Figura 7.29 - Comparação das curvas de destilação obtidas em cada ensaio com as curvas da gasolina e gasóleo para T=390°C, P=6bar, TR=35 min.....	88
Figura 7.30 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO ₂ , Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fracção gasosa obtida nos dois ensaios não-catalíticos	89
Figura 7.31 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fracção líquida obtida nos dois ensaios não-catalíticos	89
Figura 7.32 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO ₂ , Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fracção gasosa obtida nos dois ensaios catalisados por FCC	90
Figura 7.33 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fracção líquida obtida nos dois ensaios catalisados por FCC	90
Figura 7.34 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fracção líquida obtida nos dois ensaios catalisados por CoMo	91
Figura 7.35 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO ₂ , Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fracção gasosa obtida nos dois ensaios catalisados por CoMo.	91
Figura 7.36 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fracção líquida obtida nos dois ensaios catalisados por ZSM-5	92
Figura 7.37 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO ₂ , Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fracção gasosa obtida nos dois ensaios catalisados por ZSM-5	92
Figura A.I - Fotografia da casca de arroz utilizada nos ensaios e respetivo aspeto granulométrico..	106
Figura A.II - Fotografia do polietileno utilizado nos ensaios e respetivo aspeto granulométrico.....	106
Figura A.III-Fotografia da mistura de CA e PE na autoclave.....	106
Figura A.IV - Fotografia do reator Parr Instruments, modelo 4571 e respetivo carro de suporte...	107

Figura A.V - Fotografia do Controlador digital Parr, modelo 4843.....	107
Figura A.VI - Fotografia do contador volumétrico.....	107
Figura A.VII - Fotografia do extractor Tecator Soxtec System HT, 1043 Extraction Unit.....	107
Figura A.VIII - Fotografia da instalação experimental para destilação fracionada do produto líquido resultante dos ensaios.....	108
Figura B.I - Fotografia da fração líquida (óleo + fase aquosa).....	110
Figura B.II - Variação da massa volúmica (MV) com a quantidade de H ₂ (%H ₂) presente no gás nos ensaios sob as condições experimentais I (T=430°C; P=2bar; TR=10 min).....	110
Figura B.III - Variação da massa volúmica (MV) com a quantidade de H ₂ (%H ₂) presente no gás nos ensaios sob as condições experimentais II (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).....	111
Figura B.IV - Percentagem volumétrica de compostos na gama C5-C12 em todos os ensaios.....	111
Figura B.V - Percentagem volumétrica de compostos na gama C13-C20 em todos os ensaios.....	112

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Comparação de várias propriedades entre os principais tipos de polietileno (adaptado de Tice, 2003)	20
Tabela 3.2 - Comparação dos valores médios dos principais componentes de alguns resíduos lignocelulósicos (adaptado de Mussatto et al, 2010)	30
Tabela 4.1 - Quadro resumo de alguns estudos de hidrogenação/hydrocracking de PE e matérias lignocelulósicas, apresentando condições experimentais e performance	52
Tabela 6.1 - Análise dos resíduos utilizados nos ensaios de hidrogenação	55
Tabela B.I - Fórmula geral das n-parafinas (até C25) , n- olefinas (C2-C20) , aromáticos (C6-C9) e respetivo nome.....	109

Lista de símbolos e abreviaturas

AIUS	- Alteração indireta do uso de solo
Al ₂ O ₃	- Alumina
Bio-ETBE	- Bio Éter Metil-terc-butílico
BP	- British Petroleum
BTL	- Biomass-to-Liquids
B2	- 2% Biodiesel
B20	- 20% Biodiesel
B100	- 100% Biodiesel
CA	- Casca de Arroz
CDR	- Combustíveis derivados de resíduos
CGIAR	- Consultative Group for International Agricultural Research
CH ₄	- Metano
CO	- Monóxido de carbono
CO ₂	- Dióxido de carbono
CoMo	- Cobalto Molibdénio
C _n H _m	- Hidrocarbonetos
DTC	- Detetor de Condutividade Térmica
DIC	- Detetor de Ionização em Chama
DGEG	- Direcção-Geral de Energia e Geologia
FCC	- Fluid Catalytic Cracking
EIA	- Energy Information Administration
EUA	- Estados Unidos da América
FAME	- Fatty Acid Methyl Ester
FAOSTAT	- Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database
EPS	- Poliestireno expandido
I _w	- Índice de Wobbe
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
GRFA	- Global Renewable Fuels Alliance
H ₂	- Hidrogénio
HDO	- Hidrodesoxigenação
HDS	- Hidrodessulfurização
HVO	- Hydrotreated Vegetable Oil (Óleo vegetal tratado com Hidrogénio)
ILUC	- Indirect Land Use Change
LNEG	- Laboratório Nacional de Energia e Geologia
MP	- Matéria-prima
MV	- Massa Volúmica
Mtep	- Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
NaOH	- Hidróxido de sódio
NExBTL	- Next Generation Bio-to-Liquid
NiMo	- Níquel Molibdénio
NiWS	- Níquel Tungsténio Sulfurado
OAU	- Oleo Alimentar Usado
OCDE	- Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
PE	- Polietileno
PEAD	- Polietileno de alta densidade
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PELBD	- Polietileno linear de baixa densidade
PEMD	- Polietileno de média densidade
PED	- Países em desenvolvimento
PERSU	- Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos
PET	- Polietileno tereftalato
PIB	- Produto Interno Bruto
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PCI	- Poder Calorífico Inferior
PCS _G	- Poder Calorífico Superior do Gás
PU	- Poliuretano

PVC	- Cloreto de polivinilo
RA	- Resíduo agrícola
REN 21	- Renewable Energy Policy for the 21 st century
RSU	- Resíduo sólido urbano
SPV	- Sociedade Ponto Verde
Tep	- Toneladas equivalentes de petróleo
TR	- Tempo de Reação
UE	- União Europeia
UNEP	- United Nations Environment Programme
VGO	- Vacuum Gas Oil
Z	- Zeólito
ZSM-5	- Zeolite Socony Mobil-5

1 Introdução

1.1 Enquadramento geral

O crescimento populacional é, provavelmente, o fator mais significativo nos complexos problemas que a humanidade enfrenta atualmente. A consequente demanda de recursos, principalmente energéticos e alimentares, e as alterações climáticas, somam-se à lista de questões prementes. Neste contexto, surge também o aumento da produção de resíduos, resultante do desenfreado consumo humano, muitos deles, mais complexos e de difícil decomposição, o que acarreta consequências ambientais e na saúde pública.

O consumo energético global tem como pilar os combustíveis fósseis. No entanto, este consumo levanta várias questões já que se trata de um recurso não renovável, que tem vindo a ser consumido a um ritmo incapaz de ser sustentado, tem uma distribuição mundial irregular e a sua utilização tem consequências nefastas para o ecossistema, pois a combustão deste recurso contribui para o aumento da poluição atmosférica.

Um dos setores energéticos que mais tem evoluído nos últimos anos, resultado da evolução demográfica e económica em vários países, é o dos transportes. Este é ainda bastante dependente de combustíveis fósseis o que levanta sérias questões ambientais, tratando-se de um setor que contribui consideravelmente para as emissões globais de gases com efeito de estufa.

Deste modo, o panorama energético global está em constante mudança, na crescente necessidade de assegurar o estilo de vida da atual sociedade, que tem vindo a desenvolver-se sempre em busca de maior qualidade, para a sua sobrevivência e evolução, e de modo também a minimizar todo o impacto antrópico no meio ambiente. Gradualmente, tem-se observado uma alteração no *mix* energético de cada país, resultado de fortes incentivos para a implementação de novos recursos energéticos, renováveis e mais limpos, que tornem o sistema energético cada vez mais independente dos combustíveis convencionais.

1.2 Situação energética global

A população mundial tem vindo constantemente a aumentar, acentuando-se o seu crescimento principalmente desde a segunda metade do séc. XX, com a célere propagação e implementação de hábitos de higiene e avanços notórios na medicina (Lutz e Qiang, 2002). Atingiram-se os 7,3 biliões de pessoas em Julho de 2015, traduzindo-se num aumento de aproximadamente um bilião de pessoas nos últimos 12 anos e dois biliões desde 1990. Em 2016, é esperado que a população cresça mais 83 milhões. No ano de 2030, estima-se que sejam atingidos os 8,5 biliões de indivíduos e em 2050, os 11,2 biliões, considerando o índice de fertilidade e o aumento da esperança média de vida atual por país (United Nations, 2015).

O aumento populacional e o aumento de rendimento per capita, resultado do crescimento económico de cada país, são os principais fatores que determinam a procura energética. Para além do crescimento demográfico, espera-se igualmente um aumento global no Produto Interno Bruto (PIB), sensivelmente o dobro, até 2035, principalmente em países em desenvolvimento (PED), como a China e a Índia (BP Outlook 2035, 2015). Sendo a economia de um país, dependente também da sua população ativa (15-64 anos), espera-se um aumento da classe-média nestas economias emergentes, entre 2010 e 2035, já que esta classe demográfica tem vindo a crescer nos últimos anos e continuará a crescer neste período (ExxonMobil Outlook 2040, 2015). Este aumento de riqueza, principalmente nestes países, leva consequentemente a que as pessoas procurem um nível de vida melhor, com mais conforto, o que se refletirá, necessariamente, num maior consumo de bens e recursos.

O consumo de energia mundial duplicou nos últimos 40 anos, atingindo os 8,000 Mtep no início deste século. A sua rápida evolução é visível na figura 1.1. Este consumo aumentou 0,9%, de 2013 para 2014, perfazendo um total de 12928,4 Mtep. Deste valor, 48% do consumo pertence aos países não-OCDE (Países não pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico) e 35% aos países OCDE (BP Statistical Review, 2015). Prevê-se que o consumo de energia primária continue a crescer e que aumente globalmente em 37% entre 2013 e 2035, estimando-se um ritmo de crescimento global de 1,4% por ano (BP Outlook 2035, 2015). É essencialmente nos países não-OCDE que se verificará um maior aumento na procura de energia, correspondendo a um aumento de cerca 70% até 2040 (ExxonMobil Outlook 2040, 2015).

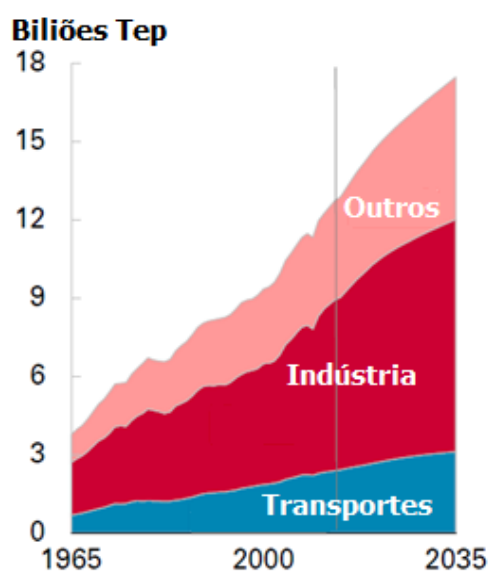


Figura 1.1 - Evolução do consumo energético mundial por setor entre 1965 e 2035. *Outros: setor agrícola, residencial e comercial (adaptado de BP Outlook 2035, 2015)

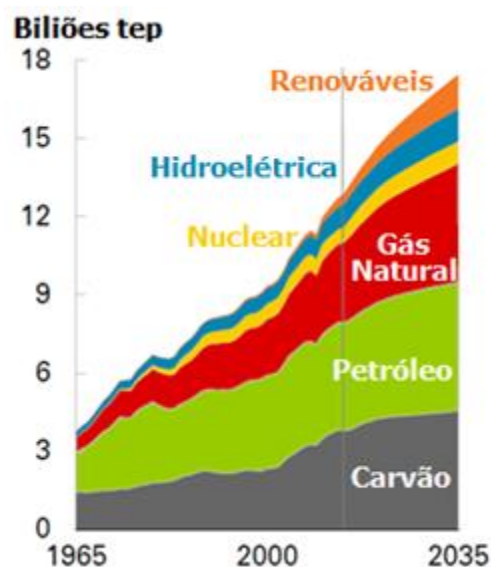


Figura 1.2 - Evolução do consumo energético mundial por combustível entre 1965 e 2035. *Renováveis inclui biocombustíveis (adaptado de BP Outlook 2035, 2015)

Os combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo) representam a principal fonte de energia da nossa sociedade moderna (figura 1.2). A distribuição deste recurso fóssil é feita de modo desigual pelos vários setores (residencial, industrial, transportes, etc). O carvão representa mais de 50% das fontes energéticas para a produção de eletricidade global, o gás natural prevalece no setor residencial e comercial e o petróleo representa cerca de 96% da energia usada no setor dos transportes (Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012).

Em 2013, o consumo mundial de petróleo correspondeu a 39,9%, o gás natural a 15,1% e o carvão a 11,5% (EIA, 2015). No global, o consumo de petróleo cresceu 0,8%, de 2013 para 2014, correspondendo no total a um consumo de 4211,1 milhões de toneladas (BP Statistical Review, 2015). Nos países da OCDE acentua-se a dependência do petróleo representando quase metade das necessidades energéticas, correspondendo a 47% em 2013, seguindo-se o gás natural, representando 20,4% e o carvão, 3,3% (EIA, 2015).

Em Portugal, tal como nos restantes países da OCDE, os combustíveis fósseis continuam a ser a base do consumo energético. O petróleo é a principal fonte de energia primária, correspondendo a 45%, em 2013. O gás natural representa 17% do consumo energético nacional e o carvão 12% (DGEG, 2015).

Existe muita especulação quanto à duração das reservas de combustíveis fósseis, sendo esta uma das principais preocupações da sociedade moderna, tratando-se estes de um recurso limitado. Ao longo dos anos, vários estudos sobre esta questão têm sido feitos, havendo uns mais otimistas que outros. Segundo o World Energy Forum, as reservas fósseis esgotarão em menos de 10 décadas. *Stephens et*

al referem que, considerando um cenário com uma população mundial de 9 bilhões de pessoas e uma utilização a 100% do uso de combustíveis fósseis, as reservas serão extintas em 2070, tendo em conta um aumento de economia de 3% e a utilização apenas das reservas fósseis conhecidas (Formighieri, 2015). Ainda, *Serrano-Ruiz e Dumesic* mencionam que, tendo em conta as reservas provadas versus ritmo de consumo, as reservas de petróleo, gás natural e carvão serão esgotadas dentro dos próximos 40, 60 e 120 anos, respetivamente.

Tendo em conta todas as questões relacionadas com o rápido crescimento populacional, ritmo de consumo, a dependência do petróleo, a distribuição desigual de recursos fósseis, a duração dos mesmos e a volatilidade do preço do petróleo, é premente a necessidade de garantir a segurança energética, definida pela IEA (International Energy Agency) como “a disponibilidade ininterrupta de fontes energéticas a um preço acessível”. Neste sentido, ao longo das últimas décadas, tem havido um crescente interesse na implementação de fontes alternativas mais limpas, disponíveis a nível global e que possam assegurar o ritmo de consumo, melhorando o *mix* energético disponível em cada país.

Através de diretivas agressivas, ao encontro também da proteção ambiental, os governos estão a estimular a sociedade ao uso de fontes de energia renováveis (solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica e biomassa) para progressivamente substituírem as fontes convencionais no sistema de produção de energia. Ao contrário dos combustíveis fósseis, fontes renováveis são abundantes e bem distribuídas em todo o mundo (*Serrano-Ruiz e Dumesic*, 2012).

A tendência futura será a reorganização do setor energético com a crescente implementação de recursos renováveis. As energias solar, eólica, geotérmica e hidroelétrica são uma válida alternativa para a geração de calor e eletricidade, permitindo assim a substituição do carvão e gás natural. A biomassa é apontada como a única fonte sustentável e disponível de carbono no planeta, e assim, a fonte mais adequada como substituto do petróleo na produção de combustíveis e químicos (*Serrano-Ruiz e Dumesic*, 2012).

Neste sentido, a produção e consumo de energias renováveis tem vindo a aumentar de ano para ano. O consumo mundial de renováveis aumentou 12% em 2014, face a 2013, continuando a ser maior em países desenvolvidos, com 68,1% na OCDE, face a 31,9% em países não-OCDE (BP Statistical Review, 2015). Esta tendência crescente manter-se-á globalmente, até 2035, sendo a energia nuclear (aumento de 1,8% por ano) e hidroelétrica (1,7% por ano) as que mais irão contribuir para esta evolução (BP Energy Outlook 2035, 2015). Em Portugal, o aumento do consumo de renováveis segue as tendências globais, dos últimos anos, aumentando em 2014, 1,3% em relação ao ano anterior (BP Statistical Review, 2015).

1.3 Setor dos transportes

O setor dos transportes tem um papel crucial e emergente na utilização energética mundial (*Kahn et al*, 2007). Globalmente, este é o segundo maior setor no consumo energético, após o industrial, e é responsável por 30% do total de energia consumida no mundo. Deste valor, 80% do consumo corresponde ao transporte rodoviário. É responsável por cerca de 60% da procura mundial de petróleo (figura 1.3) e será neste setor que haverá uma maior procura no futuro (*Atabani et al*, 2012). Cerca de 95% da energia aqui consumida provém de combustíveis fósseis, utilizando-se principalmente o gasóleo (31%) e a gasolina (47%) (*Bogner et al*, 2007; *Serrano-Ruiz e Dumesic*, 2012).

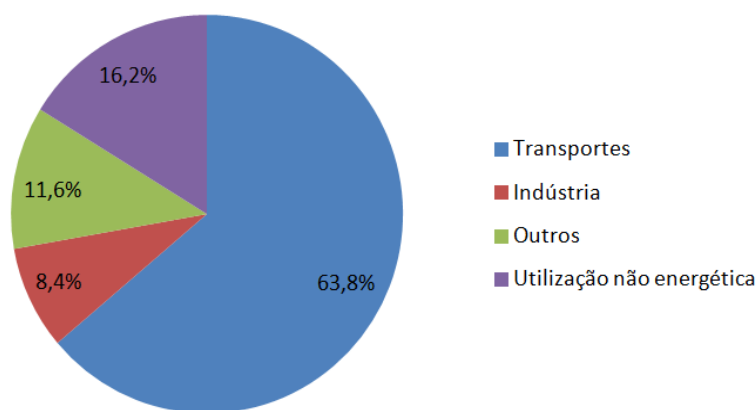


Figura 1.3 - Consumo de petróleo mundial por setor em 2013, dados retirados de EIA 2015 (Outros: setor agrícola, residencial, comercial)

Com o aumento do PIB, principalmente em economias emergentes, espera-se um aumento do número de carros no mundo (Atabani *et al*, 2012; Exxon Mobil Outlook 2040, 2015). Como exemplo, considerando apenas a China, o número de veículos tem vindo a aumentar cerca de 20% por ano (Kahn *et al*, 2007). Para os países da OCDE espera-se também um aumento, embora mais baixo e mais lento, a um ritmo de 1,2% por ano, tendo em conta a evolução demográfica nestes países e a saturação de mercado (BP Energy Outlook 2035, 2015; Kahn *et al*, 2007). Globalmente, prevê-se que a frota de veículos (comerciais e privados) aumente para mais do dobro, de cerca de 1.2 biliões em 2015, para 2,4 biliões em 2035 (BP Energy Outlook 2035, 2015).

Este crescimento refletir-se-á nas necessidades de consumo energético no setor dos transportes. Estima-se que a utilização energética seja, a nível global, cerca de 80% superior em 2030, comparando com o consumo em 2002 (Kahn *et al*, 2007). Entre 2006 e 2030, prevê-se ainda que cerca de $\frac{3}{4}$ do aumento da procura do petróleo mundial corresponda aos transportes (Atabani *et al*, 2012).

A nível nacional, o consumo energético neste setor não difere muito da média mundial, correspondendo a 36% do consumo de energia primária em 2013. O consumo de petróleo em Portugal, correspondeu, neste ano, a 74% do total (DGEG, 2015), estando acima da média global.

Tendo em conta o panorama atual e a celeridade no crescimento deste setor, com crescentes necessidades energéticas, e de modo a assegurar toda a sua evolução, têm sido igualmente introduzidas alternativas energéticas renováveis mais limpas, provenientes de matérias-primas biológicas, como os biocombustíveis líquidos.

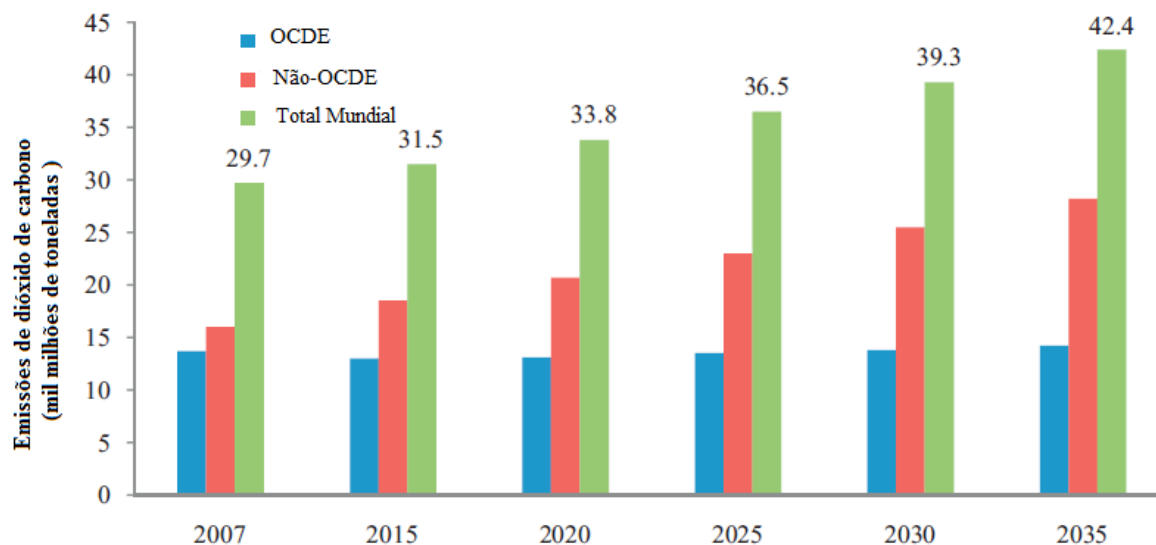
1.4 Emissões de gases com efeito de estufa

O problema do consumo dos combustíveis fósseis é agravado pelos efeitos nefastos que a sua combustão provoca, principalmente a nível ambiental, com a constante e crescente emissão de poluentes para a atmosfera. Os gases com efeito de estufa (GEE) são dos poluentes mais preocupantes, na medida em que são os principais responsáveis pelo aumento de temperatura no planeta e, consequentemente, estão diretamente relacionados com as alterações climáticas.

A utilização de combustíveis fósseis liberta cerca de 29 biliões de toneladas de CO₂ por ano, que não conseguem ser contrabalançados pelo ciclo de captura de CO₂ nas florestas e oceanos (Formighieri, 2015).

Atualmente, o setor dos transportes é responsável por cerca de 23-24% das emissões globais de CO₂. Deste valor, 17-18% das emissões correspondem ao transporte rodoviário (www.unep.org). A maioria

das emissões de GEE, no setor dos transportes, é de dióxido de carbono (95%) sendo também libertados, em menor quantidade, para a atmosfera, outros gases como o metano (1%) e óxido nitroso (1%) (Atabani *et al*, 2012).



OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico)

Não-OCDE (Países que não pertencem à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico)

Figura 1.4 - Estimativa da evolução das emissões de CO₂, no mundo, entre 2007 e 2035 (adaptado de Atabani *et al*, 2012)

Com o esperado aumento populacional, principalmente nos PED, e as consequentes necessidades energéticas, ainda muito dependentes de combustíveis fósseis, é esperado também um aumento de emissões globais de CO₂, figura 1.4. Estima-se que as emissões de CO₂ irão aumentar 45% de 2006 a 2030, com 97% deste aumento ocorrendo em países não-OCDE. Um quinto deste aumento corresponderá a emissões de GEE nos transportes e, desta fração, 98% irá ocorrer em países em desenvolvimento. A aviação e os transportes rodoviários serão os impulsionadores deste crescimento, já que é neste setor que se espera um maior aumento nas emissões (www.unep.org).

1.5 Produção de Resíduos

A geração de resíduos está diretamente relacionada com o aumento da população, com o consequente acréscimo nas necessidades de consumo, com a riqueza e urbanização nos vários países (Bogner *et al*, 2007; UNEP, 2011). Na maioria dos países, desenvolvidos e em desenvolvimento, constitui, para os municípios, um grande desafio a capacidade de recolha, reciclagem, tratamento e eliminação de resíduos sólidos e águas residuais (Bogner *et al*, 2007). Este desafio está a ser agravado com a crescente urbanização global, estimando-se que em 2035, 60% da população mundial viverá em áreas urbanas (Collodi e M'Cormack, 2009).

A produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) varia amplamente dentro e entre países, devido a vários fatores. As taxas de aumento de RSU dependem principalmente do rendimento, padrões culturais e fatores climáticos de cada região (UNEP, 2011). Sociedades mais desenvolvidas são caracterizadas por maiores taxas de geração de resíduos per capita, enquanto economias menos desenvolvidas, com menos recursos, geram menos resíduos e praticam iniciativas informais de reciclagem e reutilização, reaproveitando, por exemplo, várias vezes os mesmos recipientes. Nos

países mais desenvolvidos predomina a utilização única de embalagens (Bogner *et al*, 2007; www.worldmapper.org).

Mundialmente, são produzidos cerca de 3,4-4 bilhões de toneladas de RSU e resíduos industriais. Deste valor, uma grande fração provém de regiões urbanas, cerca de 1,7-1,9 bilhões de toneladas ou 46% do total de resíduos, e deste valor 0,77 bilhões de toneladas pertencem aos países da OCDE (UNEP, 2011). É de facto nos países desenvolvidos que se produzem mais resíduos, no entanto, no futuro, mesmo cidades menos ricas, em África e na Ásia, duplicarão a produção de RSU dentro dos próximos 15-20 anos. À medida que as economias se desenvolvem há um aumento per capita de resíduos, tratando-se, assim, de uma tendência crescente global (UNEP, 2011).

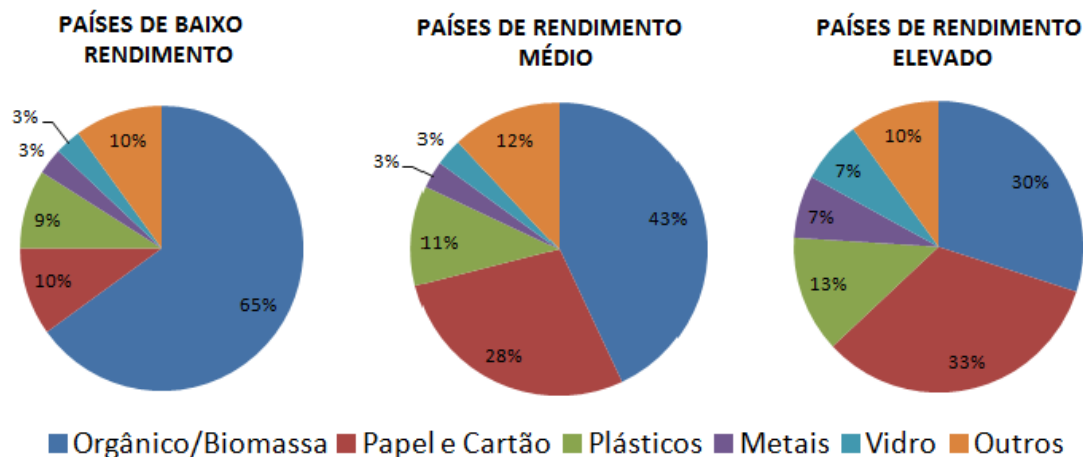


Figura 1.5 - Comparação do tipo de resíduos sólidos urbanos produzidos em países com diferentes níveis de rendimento (dados retirados de UNEP, 2011 e Chalmin e Gaillochet, 2009)

A composição dos resíduos torna-se tipicamente mais variada e complexa, à medida que a economia de um país vai evoluindo. A figura 1.5 ilustra as diferenças em 3 tipos de economias, mostrando que em países menos desenvolvidos (Índia e África) o tipo de RSU predominante é o orgânico, enquanto que em países mais desenvolvidos (EUA e UE-15) existe uma larga fração de resíduos de plástico, metálicos, de papel e cartão (UNEP, 2011; Chalmin e Gaillochet, 2009).

Um europeu, em média, consome cerca de 50 toneladas de recursos por ano, cerca do triplo da quantidade consumida, per capita, em economias emergentes. Além disso, os europeus descartam duas vezes mais resíduos, que cidadãos de países em desenvolvimento (UNEP, 2011).

Igualmente, como resultado da intensificação da agricultura, pela crescente demanda demográfica e de qualidade de vida globais, resultado da necessidade crescente de alimentação, tem vindo a aumentar rapidamente o volume e tipo de resíduo agrícola (RA). Esta questão tem vindo a tornar-se, ao longo dos anos, um problema, já que a maioria dos RA, em processo de decomposição, têm consequências ambientais, emitindo metano e outros poluentes para o meio ambiente. Os tradicionais métodos de eliminação destes resíduos consistem na queima, a céu aberto, nos terrenos aráveis, o que gera CO₂ e outros poluentes. Estes métodos são principalmente utilizados em países menos desenvolvidos, já que nestes países não existem regulamentos concretos para a eliminação de resíduos e gestão destas práticas poluentes. Consequentemente, esta gestão inadequada deste crescente problema, tem vindo a contribuir para a alteração climática, contaminação das águas e solos, e poluição atmosférica local (UNEP, 2009). Mundialmente, geram-se cerca de 140 bilhões de toneladas métricas de resíduos agrícolas todos os anos (UNEP, 2011).

O setor dos resíduos enfrenta, atualmente, vários desafios devido ao crescente aumento na quantidade e complexidade dos fluxos de resíduos. Esta tendência crescente tem consequências na saúde pública e nos ecossistemas, já que muitos dos resíduos são de difícil decomposição (muitos deles não são biodegradáveis), o que constitui um problema na atual sociedade. É devido principalmente ao abandono e processamento incorreto dos resíduos, que existe ainda uma contribuição maior para as alterações climáticas, pois a fração orgânica de RSU contribui com cerca de 5% do total de emissões de GEE globais, causadas pela decomposição anaeróbia em aterros (UNEP, 2011).

Há cada vez mais a necessidade de garantir um destino final válido, que possa minimizar as repercussões a nível ambiental e na saúde pública, decorrentes deste acumular e abandono de resíduos pós consumo.

1.6 Enquadramento e descrição do trabalho

Tendo em conta a contextualização da problemática atual, o presente trabalho tem como objetivo contribuir, de algum modo, para a procura de uma solução que possa mitigar algumas das atuais questões ambientais. A necessidade de encontrar novas alternativas energéticas, renováveis e mais limpas, para o setor dos transportes, é valorizada com o reaproveitamento de resíduos como matéria-prima, já que estes constituem, cada vez mais, uma importante fonte amplamente disponível, a ter em conta.

Assim, o presente estudo focou-se no processo termoquímico de hidrogenação catalítica da mistura de casca de arroz (subproduto/resíduo agrícola) com polietileno, polímero presente na constituição de várias embalagens/recipientes e resíduos plásticos, de modo a abordar um método alternativo para a produção de biocombustíveis líquidos, valorizando matérias-primas ainda pouco exploradas para este efeito.

A contextualização dos biocombustíveis já conhecidos e utilizados globalmente, será feita no capítulo 2. A informação quantitativa e qualitativa dos resíduos utilizados neste estudo será abordada no capítulo 3. No capítulo 4, será feita uma revisão bibliográfica do método de hidrogenação catalítica. Uma breve exposição dos objetivos do presente trabalho, será apresentada no capítulo 5. A metodologia feita nos ensaios laboratoriais será descrita no capítulo 6. A apresentação e discussão dos resultados obtidos será feita no capítulo 7, as principais conclusões do trabalho serão expostas no capítulo 8 e, por fim, no capítulo 9 serão feitas propostas para trabalhos futuros.

2 Biocombustíveis

Ao longo das últimas décadas assistiu-se à crescente necessidade de resposta a questões prementes de demanda e segurança energéticas e impactos ambientais causados pelo crescimento populacional. Nesse sentido, têm vindo a ser estudadas várias alternativas energéticas aos combustíveis fósseis, mais limpas e renováveis, que possam mitigar e combater essas questões como é o caso das energias eólica, solar fotovoltaica e térmica, nuclear, hídrica etc. O setor dos transportes não é exceção pois devido ao aumento global do número de carros, com consequente aumento de emissões de GEE, têm vindo a ser consideradas várias opções que possam solucionar estes problemas. Entre as hipóteses viáveis estão os veículos elétricos, veículos híbridos, veículos movidos a hidrogénio e a produção e utilização de combustíveis líquidos provenientes de fontes biológicas renováveis.

Os biocombustíveis apresentam-se como a alternativa mais promissora, a curto prazo, não se tratando de uma ideia recente. Em 1900, o inventor alemão Rudolph Diesel levou à exposição internacional de Paris um motor com um novo sistema de funcionamento, designado de “ciclo Diesel”. O motor era movido a óleo de amendoim e, nas primeiras décadas do século XX, foram utilizados óleos de várias espécies vegetais para o seu funcionamento. O custo elevado de produção de sementes já naquela época foi uma das dificuldades para a utilização do motor Diesel. A abundância de petróleo no início do século XX e o baixo custo para refinação do seu óleo fez com que os óleos vegetais fossem substituídos pelo óleo refinado de petróleo, que então foi designado de “óleo diesel”. Nas décadas de 30 e 40 os óleos vegetais eram utilizados apenas em caso de emergência (Silva e Freitas, 2008).

A Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009, define os biocombustíveis como combustíveis líquidos ou gasosos para os transportes, produzidos a partir de biomassa, sendo esta definida como a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

São vários os possíveis combustíveis derivados de biomassa, produzidos a partir de vários processos termoquímicos, químicos e bioquímicos. Estes combustíveis são ainda produzidos a partir de uma ampla gama de matérias-primas (MP) vegetais ou animais, sendo as mais comumente utilizadas as MP alimentares, embora biomassa não-alimentar esteja atualmente a ser considerada e investigada pelo seu potencial (Davis e Hay, 2014). Existem várias categorias de MP das quais se produzem vários combustíveis alternativos líquidos, gasosos e sólidos. A MP lignocelulósica permite produzir etanol, metanol e outros álcoois ou, alternativamente, um gás de poder calorífico intermédio, obtido através de um processo térmico. A partir de plantas oleaginosas, produzem-se óleos, que podem ser convertidos em biodiesel, e também matérias lignocelulósicas. As plantas ricas em açúcar ou amido podem ser facilmente transformadas em etanol ou outro combustível através da fermentação (Leite e Cortez). Para além das MPs referidas são também consideradas outras como as gorduras animais e os resíduos de RSU, nomeadamente óleos alimentares usados (OAU), e agrícolas que através de processos de conversão convencionais permitem igualmente a produção de combustíveis passíveis de serem utilizados em misturas com combustíveis fósseis.

Na figura 2.1, apresentam-se algumas das matérias-primas utilizadas atualmente na produção de biocombustíveis, bem como alguns dos principais processos de conversão e respetivos produtos combustíveis obtidos.

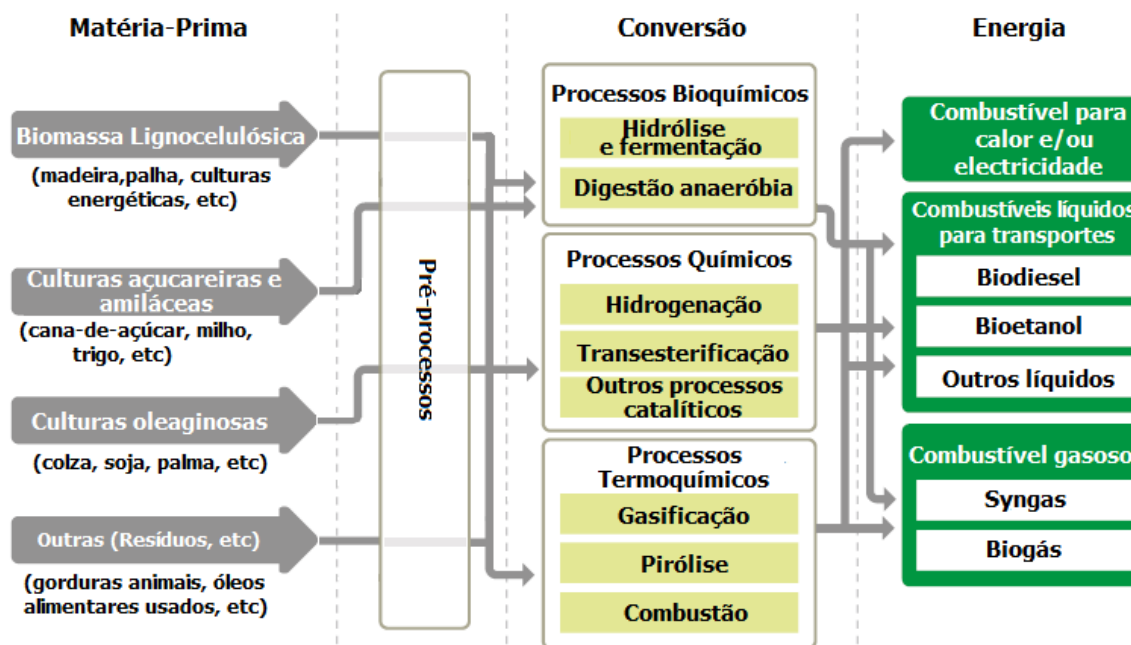


Figura 2.1 - Exemplos de algumas rotas de conversão de várias matérias-primas através de vários processos químicos, bioquímicos e termoquímicos e respetivos biocombustíveis resultantes (adaptado de Davis e Hay, 2014)

Os biocombustíveis são comumente agrupados em três diferentes categorias: biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração, dependendo das matérias-primas utilizadas e da tecnologia de conversão usada na sua produção. Os biocombustíveis de primeira geração incluem aqueles que são produzidos a partir de culturas energéticas de matérias-primas para fins alimentares, quer humano quer animal (Sims *et al*, 2008), processados por métodos convencionais, isto é, tecnologias bem estabelecidas como a transesterificação e fermentação. São principalmente produzidos a partir de culturas açucareiras e amiláceas para produção de bioetanol e culturas oleaginosas e gorduras animais para produção de biodiesel (Saladini *et al*, 2016; Marelli *et al*, 2015).

Os biocombustíveis de segunda geração incluem uma ampla gama de biocombustíveis produzidos a partir de MP não alimentares como matérias lignocelulósicas (resíduos florestais ou agrícolas) e a fração orgânica dos RSU. Podem também incluir bioetanol e biodiesel produzido por tecnologias convencionais, mas a partir de culturas energéticas alternativas como é o caso da jatropha. O hidrotratamento de óleos vegetais, gorduras animais ou OAU tem vindo a ganhar terreno como uma solução para a crescente pressão para a procura de combustíveis alternativos para o setor dos transportes. As tecnologias de produção são usualmente mais complexas e dispendiosas em relação aos de primeira geração, no entanto os de segunda geração são geralmente considerados mais sustentáveis e com maior potencial de redução de emissões de GEE face aos primeiros (Marelli *et al*, 2015). Alguns dos biocombustíveis de segunda geração são o bioetanol celulósico produzido a partir de hidrólise enzimática avançada e fermentação, os biocombustíveis sintéticos como o BTL (Biomass-to-Liquids), biometanol, bioéter dimetílico, diesel sintético Fischer-Tropsch, etc, obtidos a partir de processos termoquímicos como por exemplo a gasificação (Vogelpohl, 2011).

Os biocombustíveis de terceira geração geralmente incluem rotas de produção de biocombustíveis em fases iniciais de pesquisa e desenvolvimento, ou que estão ainda longe de ser comercializados como é o caso de biocombustíveis produzidos a partir de algas, hidrogénio a partir de biomassa, etc (Marelli *et al*, 2015; Saladini *et al*, 2016).

Os biocombustíveis produzidos a partir de resíduos e algas são também designados de biocombustíveis avançados (Diretiva (UE) 2015/1513).

Embora não seja tão mencionado, há ainda quem considere uma quarta geração de biocombustíveis. Estes incluem abordagens inovadoras, com tecnologias capazes de converter óleos vegetais em gasolina, microorganismos geneticamente modificados capazes de produzir combustíveis diretamente a partir de CO₂ e culturas geneticamente modificadas que conseguem aumentar a captura de CO₂ a um nível superior ao que é libertado na combustão (Awasthi *et al*, 2015).

2.1 Biocombustíveis líquidos

Atualmente os principais biocombustíveis líquidos utilizados no setor dos transportes são o bioetanol e o biodiesel, existindo também um crescente aumento de óleos vegetais tratados com hidrogénio (HVO) adequados para motores a diesel (Davis e Hay, 2014).

- **Biodiesel**

O biodiesel, conhecido também por FAME (Fatty Acid Methyl Ester), é um combustível biodegradável, não tóxico, proveniente de fontes renováveis como os óleos vegetais, “puros” ou já utilizados, gorduras animais e óleos de micro-algas (Abbaszaadeh *et al*, 2012; Awasthi *et al*, 2015). Pode ser obtido através de três processos: *cracking*, esterificação e transesterificação. Derivado do verbo em inglês “*to crack*” (quebrar, dividir), o *cracking* térmico ou pirólise consiste num processo que provoca a quebra das moléculas por aquecimento a altas temperaturas (aprox. 450°C), numa atmosfera inerte, formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel fóssil. A esterificação é uma reação química reversível, na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água (Trzeciak *et al*, 2008). A transesterificação é, atualmente, o processo mais utilizado para a produção de biodiesel e consiste numa reação química entre um éster e um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático) resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol. A glicerina é um subproduto da reação, e para aumentar a eficiência económica do processo, deve ser purificada antes da venda (Silva e Freitas, 2008). Este processo tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e, por consequência, com propriedades físico-químicas similares. Alguns dos catalisadores mais usados no processo de produção são o KOH, o NaOH e o H₂SO₄ com o objetivo de facilitar/acelerar as reações (Trzeciak *et al*, 2008). As propriedades de combustão deste biocombustível são semelhantes às do gasóleo, no entanto não liberta emissões de enxofre, tornando-o um combustível mais limpo (Helwani *et al*, 2009).

Para produção deste biocombustível, as MP mais usadas são os óleos vegetais alimentares (girassol, colza, soja, milho, palma, amendoim, etc), óleos vegetais não alimentares (jatropha, jojoba, sementes de algodão etc), OAU, gorduras animais (de galinha, sub-produtos de óleo de peixe, etc) e microorganismos (algas) (N. Kumar *et al*, 2013).

Pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel, derivado do petróleo, em diferentes proporções. Quando o combustível provém da mistura dos dois óleos, recebe o nome da percentagem de participação do biodiesel sendo B2 quando possui 2% de biodiesel, B20 quando possui 20%, até B100 quando utilizado puro (Silva e Freitas, 2008).

A grande exploração deste biocombustível começou nos anos 80, impulsionada pela necessidade e interesse em fontes de energia renováveis, tendo como objetivo a redução de GEE e a diminuição do consumo e dependência dos combustíveis fósseis (Atabani *et al*, 2012). Assim, a investigação atingiu um patamar comercializável razoável, em vários países europeus, onde há mais de 10 anos este biocombustível é usado como um combustível comercializado e tem vindo igualmente a valorizar o gasóleo existente ao restaurar a sua lubricidade (Awasthi *et al*, 2015).

- **Bioetanol**

O bioetanol é um combustível de origem vegetal que se produz a partir da fermentação de matéria orgânica rica em açúcar, bem como a partir da transformação do amido, presente nos cereais, em açúcar (Gracia). A produção de bioetanol baseia-se no processo de fermentação alcoólica, já bem conhecido, do amido ou celulose presentes na MP, consistindo num processo biológico que ocorre na ausência de oxigénio, nos quais os açúcares são quebrados em álcoois e CO₂ (Davis e Hay, 2014). Nas fases iniciais da fermentação, cada molécula de glicose é convertida em duas moléculas de ácido pirúvico. A partir do referido ácido, diferentes rotas metabólicas conduzem a formação de vários produtos. Na fermentação alcoólica, levada a cabo por leveduras, o produto final resultante é o etanol e em menor proporção outro álcool, o butanodiol. É o biocombustível com maior produção global (Gracia).

Pode ser produzido a partir de várias matérias-primas, como a cana-de-açúcar, milho, beterraba, celulose de madeira, sorgo, batatas, trigo, etc (Gracia). Após a fermentação, o álcool é obtido com uma concentração de 10 a 14%, sendo necessária uma destilação fracionada (Leite e Cortez). A matéria lignocelulósica (palha de trigo, talas de milho, etc) tem vindo a mostrar-se como uma promissora fonte energética alternativa para a produção de bioetanol. Neste processos há duas etapas: dá-se a hidrólise da celulose para a obtenção de açúcares (glicose) e seguidamente a fermentação dos mesmos em etanol. Outras fontes de MP são o bagaço de cana e o melaço (Awasthi *et al*, 2015).

Utiliza-se em motores de combustão interna como aditivo ou substituto da gasolina. Utiliza-se em misturas com concentrações de 5% ou 10%, não exigindo modificações nos motores atuais (Gracia).

- **Óleos tratados com hidrogénio (HVO)**

O *Hydrotreated Vegetable Oil* (HVO), ou *Renewable Diesel*, como é conhecido nos EUA, é um combustível diesel de qualidade elevada (elevado teor de parafinas), superior ao biodiesel de primeira geração a um custo de produção similar, produzido a partir da mesma MP usada para a produção de FAME, isto é, óleos vegetais, principalmente, mas podendo usar igualmente como MP gorduras animais (Mikkonen *et al*, 2012; E4tech, 2008). O HVO é uma mistura de parafinas de cadeia linear e ramificada, moléculas de hidrocarbonetos mais simples do ponto de vista de combustão limpa e completa, sendo composto por hidrocarbonetos de cadeia C15-C18. É praticamente livre de aromáticos, o que é desejável, uma vez que estes hidrocarbonetos não são favoráveis a uma combustão limpa (Mikkonen *et al*, 2012).

É obtido por processos de refinarias de petróleo como o hidrotratamento, que remove o oxigénio presente nos triglicéridos da MP, quebrando o triglicérido em três cadeias separadas e assim originando hidrocarbonetos similares aos existentes no diesel fóssil (Mikkonen *et al*, 2012; Davis e Hay, 2014). Por razões económicas, esta rota de conversão é beneficiada pelo acoplamento a um processo de refinaria petrolífera. Produz emissões de GEE ao mesmo nível que o FAME e apresenta um elevado valor de cetano, podendo ser utilizado como combustível diesel em qualquer quantidade, sem haver limitação do seu teor em misturas (Mikkonen *et al*, 2012; E4tech, 2008). Comparando com biocombustíveis de segunda geração, que podem ser produzidos a partir de resíduos, é menos atrativo uma vez que são utilizados principalmente óleos vegetais alimentares (E4tech, 2008).

Existem atualmente algumas empresas que já produzem este biocombustível. As principais são a Neste Oil, com o processo NExBTL integrado numa refinaria a operar em Porvoo, na Finlândia, a Petrobras, com o processo H-BIO, no qual se mistura o óleo vegetal com frações de diesel fóssil e hidrogena-se em unidades que são usadas para reduzir o conteúdo de enxofre e a Conoco Phillips que apresenta um

sistema numa refinaria em Cork, Irlanda, que tem vindo a produzir 150,000 litros/dia a partir de óleo de soja desde 2006 (E4tech, 2008).

2.2 Produção e consumo de biocombustíveis

A produção mundial de biocombustíveis ultrapassou os 120 bilhões de litros anuais, tendo aumentado, em média, cerca de 7.4%, em 2014 (GRFA, 2015; BP Statistical Review, 2015). Se o total global de produção de biocombustíveis fosse produzido num único país, este seria o 19º maior produtor de petróleo, após o Cazaquistão e à frente da Colômbia (GRFA, 2015).

A produção de biodiesel aumentou consideravelmente na última década, figura 2.2, sendo atualmente produzido, comercialmente, em cerca de 60 países (GRFA, 2015). De 2005 a 2010, a UE experienciou uma rápida expansão na produção de bioetanol e biodiesel. A produção global de biodiesel aumentou 10,3% em 2014, apesar de um ligeiro declínio de produção na América do Norte (BP Statistical Review, 2015).

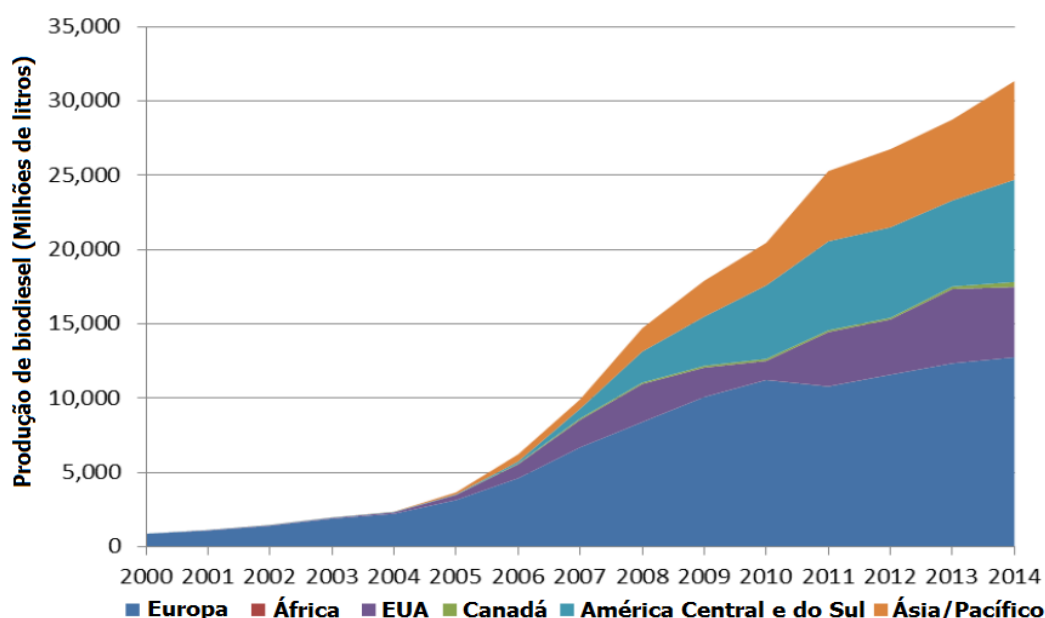


Figura 2.2 - Produção global de biodiesel 2000-2014 (adaptado de GRFA, 2015)

O biodiesel é o principal biocombustível no setor dos transportes da UE, representando 78.2% do consumo face a 20.9% no consumo de bioetanol (Marelli *et al*, 2015). Mundialmente produziram-se cerca de 31.337 milhões de litros deste biocombustível, em 2014. Os três principais produtores deste biocombustível são os EUA, Brasil e Alemanha. Os EUA, que lideraram o top de produção mundial, em 2014, produziram cerca de 4.728 milhões de litros, utilizando como matérias-primas a soja, o óleo de milho, OAU e óleo de canola. O Brasil ocupa o segundo lugar mundial, produzindo, no mesmo ano, cerca de 3.401 milhões de litros, aumentando a produção em cerca de 14,7% face ao ano anterior. A principal MP utilizada neste país, para este biocombustível, são os grãos de soja. A Alemanha surge em terceiro lugar com uma produção de 3.390 milhões de litros, em 2014, utilizando, principalmente, como MP, OAU e óleo de colza (GRFA, 2015). Em 2013, nos EUA consumiram-se cerca de 4.928 milhões de litros, valor superior em cerca de 31% face a 2012 e que tem vindo sempre a aumentar desde 2010. No Brasil, em 2013, consumiram-se cerca de 2.899 milhões de litros de biodiesel, valor superior em cerca de 3,65% em relação ao ano anterior. Os países da UE continuam a ser os maiores consumidores com um valor de 12.219 milhões de litros, em 2013 (Beckman, 2015).

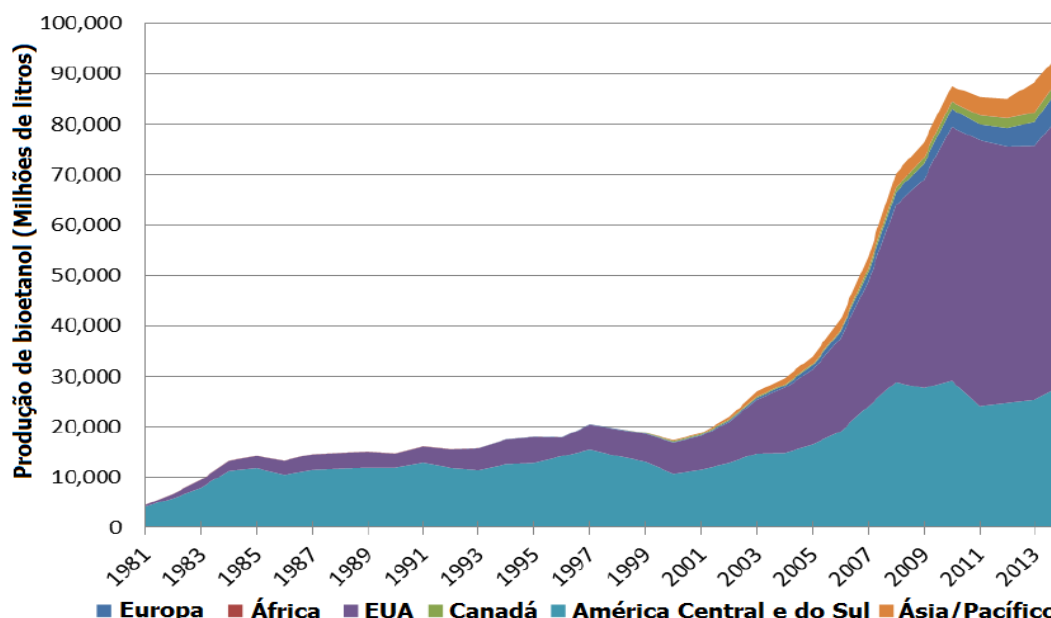


Figura 2.3 - Produção global de bioetanol 1981-2014 (adaptado de GRFA, 2015)

A produção global de bioetanol aumentou em 2014, em média, cerca de 6,0%, sendo o segundo ano consecutivo de crescimento (BP Statistical Review, 2015). É atualmente produzido em mais de 50 países a partir principalmente de milho e cana-de-açúcar, que dominam a produção mundial. A produção de bioetanol aumentou mais do triplo na última década como se pode ver na figura 2.3 (GRFA, 2015).

Os principais produtores mundiais de bioetanol, em 2014, foram os EUA produzindo 54.126 milhões de litros, seguido do Brasil produzindo 26.328 milhões de litros e em terceiro lugar a China que produziu 2.403 milhões de litros. Nos EUA e na China a MP usada, principalmente é o milho e no Brasil a cana-de-açúcar. No total, produziram-se mundialmente 94.639 milhões de litros, em 2014 (GRFA, 2015). Em 2013, consumiram-se 49.986 milhões de litros de bioetanol nos EUA, valor que tem vindo sempre a aumentar de ano para ano e foi superior em cerca de 2,44% face ao ano anterior. No Brasil consumiram-se 21.523 milhões de litros, valor superior em 13,6% face a 2012 e na UE consumiram-se 5.636 milhões de litros, sendo um valor idêntico a 2012 (Beckman, 2015).

Globalmente, a produção de HVO aumentou 23% em 2014, atingindo um valor de 4.000 milhões de litros (REN 21, 2015).

Em Portugal, o total de biocombustíveis introduzidos no mercado, em 2014, foi de 279.969 tep, dos quais 97,3% corresponderam a FAME, concluindo-se que este biocombustível continua a ser o mais utilizado no setor dos transportes, 0,1% corresponderam a HVO e 2,6% a bio-ETBE (bio éter metil-terc-butílico) (Jogo *et al*).

A nível nacional, em 2014, a produção total de FAME pelos Produtores do Regime Geral (PRG), foi de 342.709 m³. Durante o período mencionado foram utilizadas 328.076 toneladas de óleos vegetais virgens, dos seguintes tipos: soja (31,5%), colza (57,9%), girassol (1,0%) e palma (5,8%). Foram também utilizadas, como MP, 6.718 toneladas de gordura animal (81,6%) e óleos alimentares usados (18,4%). O recurso a MPs agrícolas endógenas foi nulo em 2014. Alguns dos países de origem das matérias-primas utilizadas para a produção de FAME são o Brasil, Canadá, EUA, e Espanha. O HVO e o bio-ETBE são provenientes de importação (Jogo *et al*).

2.3 Impactos da utilização de biocombustíveis

O grande desenvolvimento dos biocombustíveis, que tem vindo a ser promovido como um meio de combater alterações climáticas, diversificar as fontes energéticas e melhorar a segurança no abastecimento energético, tem levantado várias questões ambientais, sociais e económicas relacionadas com a sustentabilidade da sua produção e utilização (alimentar versus combustível), disponibilidade de terreno e efeitos de alteração indireta do uso de solo (AIUS ou ILUC), impactos na biodiversidade, redução de emissões de GEE, etc. Os estudos e opiniões sobre o verdadeiro impacto atual dos biocombustíveis não são consensuais e são objecto de intenso debate em todo o mundo, sendo necessária mais investigação neste campo (Saladini *et al*, 2016; Marelli *et al*, 2015).

Um dos impactos positivos da utilização de biocombustíveis, na UE, refere-se à segurança no abastecimento de combustível, para os transportes. Os biocombustíveis substituíram 5,1% dos combustíveis rodoviários e até 2,2% do consumo de petróleo bruto em 2011. Mesmo que parte do volume de biocombustíveis tenha sido importada, pode-se dizer que os biocombustíveis aumentam o leque de fontes de abastecimento de combustível de transporte. Na geração de postos de trabalho, um dos objetivos das políticas de biocombustíveis na UE, concluiu-se que os efeitos são neutros (Marelli *et al*, 2015).

Estudos demonstraram que o biodiesel europeu foi o que teve maior impacto no mercado global dos óleos vegetais. Este biocombustível foi totalmente responsável pelo aumento de procura de óleos vegetais entre 2001 e 2011. Mais de metade desse aumento foi fornecido por importações, principalmente de óleo de palma, sendo importante analisar o efeito deste biocombustível nas importações da referida MP, uma vez que as emissões de GEE derivadas da expansão em áreas tropicais são bastante elevadas. A produção de bioetanol na UE é muito mais limitada que o biodiesel, e a produção total de cereais excede muito a produção de óleos vegetais. Os cereais utilizados para a produção de bioetanol, na UE, representam apenas uma pequena fração do mercado total, não sendo possível distinguir os efeitos no mercado pela utilização de bioetanol por uma análise histórica simples. Em termos de preços, estudos referem que os biocombustíveis podem ter um papel na transição para preços agrícolas mais elevados, em 2020, principalmente para sementes oleaginosas e óleos vegetais e numa extensão menor para os cereais e açúcar. Por outro lado, a segurança alimentar é mais sensível aos preços dos cereais do que dos óleos vegetais. Estudos referem que substituindo 7% do combustível rodoviário na UE, em 2020, com biodiesel de primeira geração e 3% por bioetanol de primeira geração, aumentará o preço global dos óleos vegetais em cerca de 18% e dos cereais em cerca de 2% (Marelli *et al*, 2015).

A consideração das emissões de GEE dos biocombustíveis é mais complexa que para os combustíveis fósseis, uma vez que há mais fatores a ter em conta como a MP utilizada, o método de produção, o tipo de solo, condições climáticas, etc (GRFA, 2015). Tendo em conta as reduções que advêm do cultivo, processamento, transporte e distribuição, no geral, a utilização de biocombustíveis gera reduções de emissões de GEE, em cerca de 67-83% para o etanol produzido a partir de culturas açucareiras e palha de trigo, e entre 14-23% para bioetanol produzido a partir de trigo/milho. No caso do biodiesel (a partir de óleo de palma, grãos de soja, girassol e colza) as reduções são entre 35-50%. No entanto, se as emissões da AIUS forem consideradas, as reduções de emissões decrescem em cerca de 15% para o bioetanol e não existem reduções para o biodiesel, exceto se a MP utilizada for resíduos (Marelli *et al*, 2015). Em 2014, o total de reduções de emissões de GEE, resultantes da produção e utilização de biocombustíveis, foi de 168 milhões de toneladas, das quais 69 milhões corresponderam ao biodiesel e 98 milhões ao bioetanol. As maiores reduções de emissões de GEE, respeitantes ao biodiesel, ocorreram na UE (redução de 28 milhões de toneladas) onde há o maior volume de produção e consumo deste biocombustível, seguido da América Central e do Sul (19 milhões de

toneladas) e os EUA (14 milhões de ton). Para o bioetanol as maiores reduções observaram-se nas Américas, com uma redução de 51 milhões de toneladas nos EUA e 35 milhões de toneladas na América Central e do Sul. Na UE observou-se uma redução de 5 milhões de ton, próxima à observada na Ásia, 4,4 milhões de ton (GRFA, 2015).

2.4 Enquadramento legislativo

No setor dos transportes, e no sentido de responder às várias questões prementes relacionadas com a dependência de combustíveis fósseis e impactos ambientais, têm vindo a ser publicadas diretivas, ao longo dos últimos anos, com estratégias de promoção da utilização dos biocombustíveis neste setor, assim como estabelecer metas para a redução de emissões de GEE.

A Diretiva 2003/30/CE, de 8 de Maio de 2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à promoção de utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, estabeleceu que os Estados-Membros deveriam assegurar a colocação de uma proporção mínima de biocombustíveis e outros combustíveis renováveis, no mercado, estipulando que até ao fim do ano de 2010 teriam de ser incorporados 5,75% de biocombustíveis no mercado, valor calculado tendo em conta o teor energético dos combustíveis utilizados nos transportes (gasolina e diesel) (Diretiva 2003/30/CE).

Posteriormente, o Conselho Europeu de Bruxelas, a 8 de Março de 2007, reafirmou o compromisso adotando uma Estratégia Europeia para a Energia e Alterações Climáticas, com novas metas para alcançar uma redução de, pelo menos, 20% das emissões GEE até 2020, relativamente aos níveis de 1990, bem como a obrigatoriedade de introdução de 20% de energias renováveis até 2020, das quais 10% correspondem a biocombustíveis (Carvalho, 2008).

A 23 de Abril de 2009, foi aprovada a Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, definindo, para o setor dos transportes, uma quota de 10% de energia de origem renovável, não apenas de biocombustíveis, como referido anteriormente, garantindo a sustentabilidade dos biocombustíveis, através das emissões de GEE, promovendo a recuperação de terrenos degradados para a produção de biocombustíveis com origem vegetal e a utilização de biocombustíveis de segunda e terceira geração (Diretiva 2009/28/CE).

Recentemente, a Diretiva (UE) 2015/1513 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 9 de Setembro de 2015, que altera a Diretiva 98/70/CE relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores diesel, e a Diretiva 2009/28/CE relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, promove a integração de biocombustíveis em cada Estado-Membro, com recurso a relatórios que enumerem a avaliação da eficácia das medidas introduzidas, bem como dos incentivos, o impacto na procura de biomassa, os benefícios e os riscos económicos e ambientais. Esta diretiva incentiva ainda a investigação sobre biocombustíveis avançados, bem como o seu desenvolvimento e a sua produção, já que estes proporcionam reduções de emissões de GEE mais elevadas, com um baixo risco de alterações indiretas do uso do solo e não estão em concorrência direta com os mercados de alimentos para consumo humano e animal, no que diz respeito à utilização de terrenos agrícolas. Estes ainda não se encontram disponíveis comercialmente em grandes quantidades, em parte devido à concorrência para a obtenção de subsídios públicos, com tecnologias de biocombustíveis à base de culturas alimentares já estabelecidas. Esta diretiva defende ainda que seria desejável atingir um nível consideravelmente mais elevado de consumo destes biocombustíveis, em cada Estado-Membro, já em 2020, e tendo em conta também a obrigação de assegurar que a quota de energia proveniente de fontes renováveis represente pelo menos 10% do consumo final de energia nos transportes, até ao final do referido ano (Diretiva (UE) 2015/1513).

3 Resíduos como matéria-prima

O presente estudo tem como base a utilização de dois tipos de resíduos, como matéria-prima, para produção de biocombustíveis líquidos, através do método de hidrogenação catalítica. A MP utilizada consiste numa mistura de polietileno e casca de arroz.

O resíduo lignocelulósico surge como subproduto de uma cultura agrícola produzida globalmente e que tem levantado cada vez mais questões quanto ao seu destino final, tratando-se de um resíduo poluente devido às suas características. Devido ao aumento crescente das necessidades alimentares, consequentes do crescimento demográfico, e sendo o arroz a base de alimentação em vários países, principalmente os que estão em desenvolvimento, estes resíduos apresentam um crescimento paralelo e portanto a necessidade de soluções alternativas à sua eliminação e à sua reutilização são cada vez mais importantes. O resíduo plástico está presente em vários setores, com maior expressão nos resíduos sólidos urbanos, e também presente no setor agrícola, já que se trata de um constituinte de várias embalagens e materiais de apoio ao cultivo. Também este resíduo, tal como os restantes plásticos, apresenta um aumento global tratando-se de um dos polímeros mais utilizados no mundo.

A reutilização destas duas MP apresenta-se assim como uma alternativa benéfica, pois permite a reciclagem de resíduos poluentes e a minimização do seu volume crescente, que acarretam sérias implicações no meio ambiente e saúde pública quando descartadas incorretamente.

Assim, neste capítulo será feita uma contextualização da problemática atual respeitante à produção destes resíduos através de uma revisão bibliográfica qualitativa e quantitativa dos mesmos.

3.1 Definição de Resíduo

Segundo o Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho, que transpõe a Diretiva nº2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro, entende-se por resíduo “quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou a obrigação de se desfazer”.

3.1.1 Tipos de Resíduos

Sendo os resíduos produzidos em vários setores e apresentando especificidades diferentes consoante a sua proveniência, e de modo a assegurar-se a correta gestão dos mesmos, segundo o Decreto-Lei nº 73/2011 os resíduos podem ser classificados em:

- **Resíduo agrícola (RA)** – consiste no resíduo proveniente de exploração agrícola e ou pecuária ou similar;
- **Resíduo de construção e demolição** – resíduo proveniente de obras de construção, reconstrução, ampliação, alteração, conservação e demolição e da derrocada de edificações;
- **Resíduo hospitalar** - os resíduos resultantes de atividades de prestação de cuidados de saúde a seres humanos ou a animais, nas áreas da prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação ou investigação e ensino, bem como de outras atividades envolvendo procedimentos invasivos, tais como acupuntura, piercings e tatuagens;
- **Resíduo industrial** - o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água;
- **Resíduo sólido urbano (RSU)** - o resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações;

Além da categorização segundo a proveniência do resíduo, é necessário também categorizá-lo quanto à sua periculosidade para a saúde pública e para o meio ambiente, a fim de se dar destino consoante o tipo de perigo que representa. Assim, segundo o referido Decreto-Lei, o resíduo pode ainda ser classificado como:

- **Resíduo inerte** - o resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer outro tipo de reação física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afetar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma susceptível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cujas lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas;

- **Resíduo perigoso** – resíduos que apresentam uma ou mais características de periculosidade constantes do ANEXO III do Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de Junho. Entre as referidas características que tornam um resíduo perigoso estão: o ser explosivo, comburente, facilmente inflamável, ecotóxico, mutagénico, etc;

- **Não perigoso** – qualquer resíduo que não apresente características passíveis de o considerar perigoso.

3.2 Matérias poliméricas

As matérias poliméricas sempre foram, e continuarão a ser, fundamentais no desenvolvimento da sociedade e vida humanas. Estas enormes macromoléculas existem na natureza e representam grupos de compostos que podemos designar de vitais: como os polissacarídeos (p.ex. o amido e a celulose, donde retiramos alimento, vestuário e abrigo), as proteínas (parte integrante do corpo dos animais, responsáveis pela sua existência, como tal pelo seu funcionamento) e ácidos nucleicos (que governam a hereditariedade a nível molecular) (Morrison e Boyd, 1993).

Embora introduzidos há relativamente pouco tempo na cadeia de materiais, os polímeros sintéticos ocupam uma posição chave nos tipos de materiais utilizados atualmente. Nos últimos 50 anos a polimerização contribuiu para transformar completamente a nossa maneira de viver, moldando profundamente e amplamente a atual sociedade e cultura humanas (Ghosh, 2006). As primeiras sínteses de macromoléculas sintéticas tiveram como objetivo a preparação de substitutos para macromoléculas naturais, no entanto, com este precedente, desenvolveu-se uma vasta tecnologia que produz hoje em dia centenas de matérias sem equivalente natural, devido às infinitas possibilidades de utilização que permitem, diversidade, características e propriedades que apresentam, oferecendo uma versatilidade e capacidades que nenhum outro tipo de material oferece (Morrison e Boyd, 1993; Ghosh, 2006).

Estamos absolutamente rodeados destes materiais e não conseguimos viver na nossa atual sociedade sem eles. Todo o nosso quotidiano moderno está assente nestas matérias e estamos dependentes delas para nos vestir, comer, habitar, deslocar, etc.

3.2.1 Definição de polímero

O termo “polímero” tem origem na palavra grega *poly*, que significa muitos e *meros*, que significa unidades ou partes (Tuttle). Ao nível molecular, consiste numa cadeia extremamente longa, com sucessivas repetições de uma mesma molécula relativamente pequena, o monómero. Esta unidade química repete-se um grande número de vezes na estrutura de uma molécula polimérica ou macromolécula. Os monómeros são sucessivamente ligados uns aos outros por ligações covalentes

(Ghosh, 2006). Moléculas poliméricas são tipicamente constituídas por centenas ou milhares de repetições de unidades químicas e têm um peso molecular entre 10^3 até 10^7 (Tuttle).

No caso de um polímero que tenha mais do que um monómero, na sua cadeia de estrutura molecular, é designado de copolímero, ou heteropolímero. A distribuição destas unidades pode ir de uma distribuição completamente aleatória (copolímero estatístico) a uma alternância rigorosa das suas unidades ao longo da cadeia (copolímero alternado). Um polímero constituído por unidades idênticas designa-se homopolímero (Morrison e Boyd, 1993).

Polímeros que apresentem peso molecular na gama de 1.000-20.000 são usualmente designados de baixos polímeros e aqueles que apresentam peso molecular > 20.000 são usualmente designados de altos polímeros. O processo que origina estas macromoléculas designa-se polimerização (Ghosh, 2006).

3.2.2 Classificação de polímeros

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua origem, comportamento térmico, processo de polimerização, estrutura, propriedades físicas e cristalinidade:

- **Origem**

Os polímeros podem ser agrupados consoante a sua proveniência. Se existirem na natureza designam-se por polímeros naturais, ou biopolímeros (proteínas, enzimas, polissacarídeos, borracha natural, seda natural e outras fibras, celulose e lignocelulose, etc). São designados polímeros semi-sintéticos quando consistem em polímeros naturais manipulados pelo homem para produzir novos materiais. Polímeros sintéticos são produzidos de raiz pelo homem (p. ex. o polietileno, polipropileno, etc.) (Ghosh, 2006);

- **Comportamento térmico**

Os polímeros podem designar-se termoplásticos e termoendurecíveis (ou termofixos). Os termoplásticos consistem em polímeros lineares ou ramificados que quando aquecidos amolecem e tornam-se moldáveis ou extrudíveis (Morrison e Boyd, 1993). Os mais vulgares são rígidos à temperatura ambiente, tornando-se moles e flexíveis com o referido aumento de temperatura, o que possibilita a reciclagem (p.ex. o polietileno, poli(tereftalato de etileno), policarbonato e poliestireno) (www.plasgal.pt);

Os polímeros termoendurecíveis não amolecem ao elevar-se a temperatura, visto que este aquecimento exigiria a rutura de ligações covalentes. Neste tipo de polímeros, o aquecimento pode causar formação de mais ligações reticulantes e tornar, assim, o material ainda mais duro (Morrison e Boyd, 1993). Estes polímeros ganham a forma de produtos rígidos, quer por ação de calor ou de reações químicas, e não são, portanto, suscetíveis de serem moldados com o aumento da temperatura, podendo o aquecimento destes materiais conduzir à sua decomposição antes da fusão (p.ex. baquelite e poliéster) (www.plasgal.pt);

- **Processo de polimerização**

A polimerização pode dar-se por vários processos, sendo os mais comuns a polimerização por adição e condensação. Os polímeros de adição resultam de reações entre monómeros onde não há qualquer átomo eliminado. O monómero é, neste caso e em geral, um composto orgânico insaturado que em presença de catalisadores ou elevadas temperaturas e pressão, sofre reações consecutivas de adição, levando a moléculas de cadeia muito extensa (p.ex. polietileno).

Os polímeros de condensação resultam de reações em que há eliminação de alguma molécula simples (como a água), quando as moléculas dos monómeros se unem. Para que haja crescimento de cadeia é necessário que cada um dos monómeros (em geral neste tipo de polimerização há dois monómeros diferentes) possua dois ou mais grupos funcionais (p.ex. nylon) (Cotton *et al*, 1968);

- **Estrutura**

A estrutura molecular dos polímeros pode ser de três tipos: longas moléculas lineares, moléculas ramificadas e moléculas de rede tridimensional.

Os polímeros lineares não apresentam ramificações (p.ex. polietileno de alta densidade), ao contrário dos polímeros ramificados (p. ex. polietileno de baixa densidade) (Ghosh, 2006).

Os polímeros de rede tridimensional (ou resinas) são altamente reticulados para formar uma estrutura tridimensional rígida, mas irregular (p.ex. resinas de ureia-formaldeído ou fenol-formaldeído) (Morrison e Boyd, 1993).

- **Propriedades físicas**

Podem ser separados em elastômeros, plásticos e fibras. Um elastômero possui um elevado grau de elasticidade o que permite que seja grandemente deformado, esticado até 8 vezes o seu comprimento original, e no entanto retornar à forma inicial. Neste caso as moléculas apresentam-se compridas e longas, alinhando-se quando se distende o material (p.ex. borracha natural, borracha sintética) (Morrison e Boyd, 1993; Ghosh, 2006).

As fibras são filamentos longos e compridos que se caracterizam por grande tensão de rutura (tenacidade) na direcção da fibra. Nestes materiais as moléculas são longas, finas e filamentosas alinhando-se umas ao lado das outras, estendidas segundo o eixo longitudinal da fibra (Morrison e Boyd, 1993).

Os polímeros plásticos alteram-se sob pressão e calor (p.ex. polietilenos) (Ghosh, 2006).

- **Cristalinidade**

Quando moléculas altamente ramificadas se empilham mal umas sobre as outras e tendem a dispor-se ao acaso, diz-se que o polímero tem baixa cristalinidade, apresentando, consequentemente, um ponto de fusão baixo, sendo mecanicamente fraco. Quando o polímero não apresenta ramificação, ou é praticamente não ramificado, permite que as moléculas se empilhem bem umas sobre as outras e diz-se que o polímero tem um elevado grau de cristalinidade. Como consequência, apresenta densidade e ponto de fusão elevados e é mecanicamente muito mais forte (Morrison e Boyd, 1993). Os polímeros podem dividir-se em 3 graus de cristalinidade: os cristalinos, com cadeias mais ordenadas, apresentam uma cristalinidade $\geq 50\%$ (p.ex. polietilenos de alta e baixa densidade), semi-cristalinos, entre 30-50% (p.ex. celulose) e os polímeros amorfos, com cristalinidade $< 25\%$ (p.ex. borrachas naturais e sintéticas) (Ghosh, 2006).

3.2.3 Polietileno

O polietileno (PE), ou polieteno, é um termoplástico, e o principal membro da classe de poliolefinas de polímeros (polímeros que têm como monómero uma olefina simples, também chamada de alceno, com a fórmula geral de C_nH_{2n}) (Tice, 2003).

Constatou-se, pela primeira vez no Reino Unido, na década de 1930, que o gás etileno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, através de um processo sob pressão e temperatura elevadas, e na presença de quantidades de oxigênio diminutas, poderia ser convertido num sólido esbranquiçado. Este é conhecido usualmente como polietileno de baixa densidade, PEBD. Controlando as condições de reação, é possível selecionar o tamanho médio da molécula (ou peso molecular). No PE comercial, o número de unidades de monómeros varia de 1.000 a 10.000 (o peso molecular varia de 28.000 a 280.000). As cadeias são altamente ramificadas em intervalos de 20-50 carbonos (Lepoutre).

Trata-se de um polímero de adição, no qual o monómero etileno, nas referidas condições, sofre reações consecutivas de adição, levando a moléculas de cadeia muito extensa, figura 3.1 (Cotton *et al*, 1968; Morrison e Boyd, 1993).

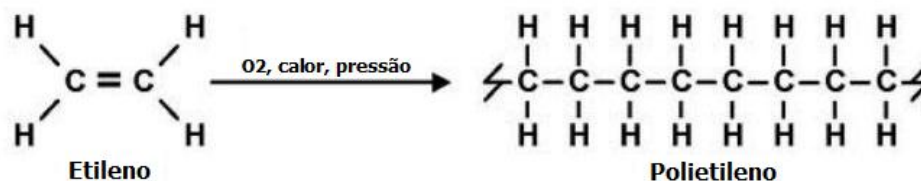


Figura 3.1 - Polimerização do polietileno por adição

É usualmente produzido por *cracking* catalítico de óleo cru em gasolina. A produção de PE separa-se em operações de “alta pressão” ou “baixa pressão”, sendo o PEBD resultante das primeiras, enquanto que o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno linear de baixa densidade (PEBD) resultam das últimas. Independentemente do tipo de polietileno fabricado, o produto produzido está disponível na forma de pequenas pellets de forma variada (esféricas, retangulares, cilíndricas) dependendo do equipamento de produção (Lepoutre).

O PEAD apresenta uma estrutura praticamente isenta de ramificações, ao contrário do PEBD, apresentando-se como um plástico rígido, resistente à tração e moderada resistência ao impacto (www.plasgal.pt).

• Características e propriedades do polietileno

As principais características deste polímero são: elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, é macio e flexível, de fácil processamento, tem excelentes propriedades isolantes, apresenta baixa permeabilidade à água, é atóxico, inodoro e tem baixo custo (www.plasgal.pt).

Tal como os nomes dos diferentes tipos de PE sugerem, a principal propriedade física que os diferencia é a densidade. As diferenças na sua densidade devem-se principalmente ao grau de cristalinidade que apresentam, influenciando no ponto de fusão do polímero. As características principais são apresentadas na tabela 3.1 (Tice, 2003).

Tabela 3.1 - Comparação de várias propriedades entre os principais tipos de polietileno (adaptado de Tice, 2003)

Polímero PE	Densidade (g/cm ³)	Grau de cristalinidade (%)	Ponto de fusão (°C)	Peso molecular (daltons)
PEBD	0,915-0,940	45-55	105-115	10,000-50,000
PELBD	0,915-0,926	30-45	112-124	50,000-200,000
PEAD	0,940-0,970	70-90	120-130	> 250,000

3.2.3.1 Aplicações

O PE é provavelmente o plástico mais conhecido pelo consumidor e é utilizado mais frequentemente que qualquer outro plástico no mundo inteiro, sendo transversal a vários setores como o alimentar, industrial, de construção, etc. No setor alimentar é o plástico com predominante utilização, seja no fabrico de embalagens ou no acondicionamento alimentar. O domínio do polietileno como um plástico

para embalagens de alimentos deve-se ao seu custo relativamente baixo, à sua versatilidade, e à facilidade com que ele pode ser transformado em várias formas (Tice, 2003).

O PE é usado em inúmeros produtos: diferentes tipos de sacos, filmes plásticos, embalagens rígidas, componentes dos automóveis, brinquedos, etc. O PEAD tem inúmeras aplicações, entre elas: sacos de supermercado, recipientes, garrafas, filmes, brinquedos, materiais hospitalares, tubos para distribuição de água e gás, tanques de combustível, etc. O PEBD é também utilizado em sacos, filmes, películas aderentes para alimentos, laminados, embalagens e recipientes, isolamento de fios elétricos, etc (www.plasgal.pt; PlasticsEurope, 2015).

No setor agrícola, o PEBD consiste também na poliolefina mais aplicada, seja em embalagens (como sacas para produtos agrícolas, adubos, pesticidas etc), na horticultura ou outras utilizações agrícolas (Angaji *et al*, 2004). Os filmes plásticos têm tido um papel vital na evolução deste setor, tornando possível a conversão de áreas desérticas, aparentemente improdutivas, em desenvolvimentos agrícolas modernos, o que tem permitido um crescimento económico em áreas tradicionalmente pobres. As aplicações agrícolas mais relevantes para filmes plásticos, de PE, têm sido principalmente em estufas, coberturas de túneis, túneis rasteiros e mantas (cobertura vegetal no solo). Para coberturas de estufas e túneis o PEBD é um dos materiais mais utilizados, já o PELBD é o mais utilizado para as mantas (Espí *et al*, 2006).

3.2.4 Produção e Consumo de plásticos

Há mais de 50 anos que a produção global de plásticos continua a aumentar aumentando de 1,5 milhões de toneladas/ano em 1950 para 311 milhões de toneladas em 2014 (European Commission, 2013; PlasticsEurope, 2015). Sendo o mercado conduzido pelo consumismo e conveniência, e adicionando-se a estes fatores o baixo custo dos plásticos, a procura destes materiais continua consequentemente a crescer (Gourmelon, 2015; PlasticsEurope, 2015). Cerca de 4% do consumo petrolífero mundial é utilizado no fabrico de plásticos e outros 4% são usados nos processos de manufatura dos mesmos (Gourmelon, 2015).

A produção de plásticos aumenta globalmente e é estável na Europa. Com este contínuo crescimento, a produção global de plásticos, em 2014, fez um valor de 311 milhões de toneladas, aumentando 4% em relação a 2013 e teve um aumento de cerca de 38,2% desde 2004. Na Europa a produção de plásticos estabilizou nos últimos 4 anos. Desde 2011, os valores oscilam entre 57-59 milhões de toneladas (PlasticsEurope, 2015).

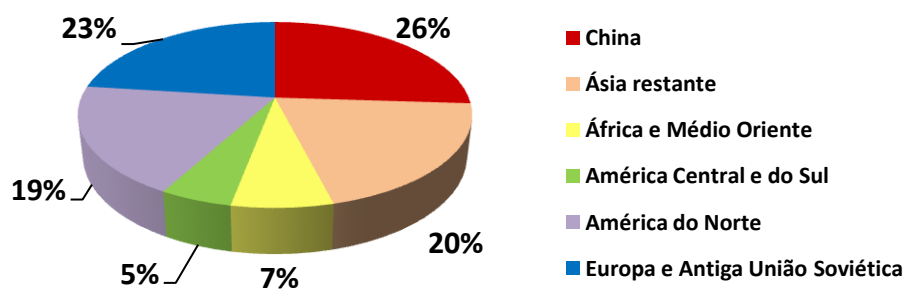


Figura 3.2 - Produção mundial de plásticos por região em 2014 (dados retirados de PlasticsEurope 2015)

A China é o maior produtor de plásticos no mundo, correspondendo a cerca de $\frac{1}{4}$ da produção mundial (cerca de 80,8 milhões de toneladas), figura 3.2. A Europa ocupa o segundo lugar correspondendo a cerca de 20% para os países da UE-27 (PlasticsEurope, 2015).

A procura total de plásticos na Europa totalizou, em 2014, o valor de 47.8 milhões de toneladas. Dois terços deste valor da procura europeia de plásticos é centrada em 5 países: Alemanha (24,9%), Itália (14,3%), França (9,6%), Reino Unido (7,7%) e Espanha (7,4%). Em Portugal, a procura manteve-se constante nos últimos 3 anos, correspondendo a um valor de aproximadamente 800.000 toneladas/ano (PlasticsEurope, 2015).

Na Europa, as aplicações e a procura de plásticos variam amplamente de setor para setor, figura 3.3. A aplicação de plásticos em embalagens constitui o setor de maior procura, como esperado, representando 39,5% da demanda total de plásticos em 2014. O setor de Construção surge em segundo lugar e a procura de plásticos para a agricultura, representa 3,4% do total de procura europeia (PlasticsEurope, 2015).

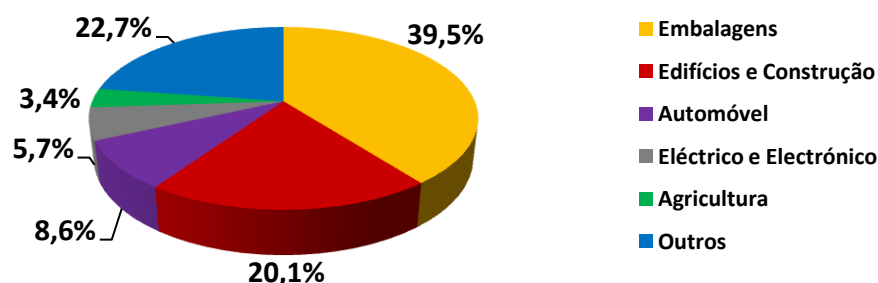


Figura 3.3 - Consumo de plásticos por setor na UE 28 + Noruega e Suíça em 2014. (dados retirados de PlasticsEurope, 2015) *Outros: consumo doméstico e aplicações domésticas, mobiliário, desporto, saúde e segurança

Os polímeros com maior procura são o polipropileno (PP) correspondendo a cerca de 9,3 milhões de toneladas do consumo total, em 2014, seguindo-se o PE nas suas várias formas. O PEBD e o PELBD correspondem a cerca de 8,3 milhões de toneladas da demanda total e o PEAD e polietileno de densidade média (PEMD) correspondem a cerca de 5,9 milhões de toneladas do referido consumo europeu (PlasticsEurope, 2015). Na figura 3.4 apresenta-se a distribuição de consumo na Europa por tipo de polímero:

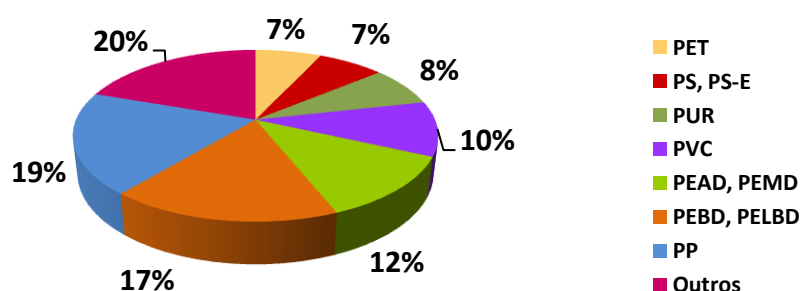


Figura 3.4 - Consumo europeu de plásticos por tipo de polímero em 2014 (dados retirados de PlasticsEurope, 2015) *Outros: painéis revestidos a Teflon (PTFE), jantes de automóvel (ABS), revestimentos de telhados, etc.

3.2.5 Medidas de prevenção e valorização de resíduos

No cerne da problemática dos resíduos plásticos está o facto de serem extremamente resistentes, propriedade que tanto os valoriza. Esta característica impossibilita a sua decomposição, o que acrescido do aumento constante na procura por estes materiais e da cultura crescente e predominante da utilização única de recipientes e embalagens, se torna numa preocupante questão a solucionar. Neste sentido, ao longo dos anos, tem-se verificado um aumento global na procura de soluções adequadas, através de acções que possam prevenir os impactos negativos que a gestão incorreta destes resíduos possa trazer ao meio ambiente.

Assim, a prevenção da produção e periculosidade dos resíduos é essencial no contexto da produção dos mesmos. Esta ação deve envolver cidadãos, instituições e os sistemas de gestão na adopção de medidas que antecedam a consideração de uma substância, material ou produto como resíduo, de modo a permitir a redução de volume dos mesmos e todos os impactos negativos inerentes, quer aos resíduos quer ao teor de substâncias nocivas presentes nos materiais e nos produtos, no meio ambiente e na saúde pública (www.apambiente.pt).

Neste cenário, a Estratégia Temática para a Prevenção e Reciclagem de Resíduos e o disposto na Diretiva Quadro “Resíduos” (Diretiva 2008/98/CE), concretamente o artigo 29º, estabelece a necessidade da criação de programas de prevenção de resíduos, assumindo, deste modo, uma primordial importância nas políticas ambientais de Portugal (www.apambiente.pt).

O PERSU (Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos), aprovado em 1997, consistiu num instrumento de planeamento de referência na área dos resíduos sólidos urbanos (RSU), que proporcionou a implementação de um conjunto de ações que se revelaram fundamentais na concretização da política de resíduos urbanos no referido período (www.apambiente.pt).

No ano de 2007, o mencionado plano foi aprovado, através da Portaria n.º 187/2007, de 12 de Fevereiro, para o período de 2007 a 2016 (PERSU II), o que permitiu a continuidade da política de gestão de resíduos. O PERSU II teve em consideração as novas exigências, entretanto formuladas a nível nacional e comunitário, permitindo o cumprimento dos novos objetivos em matéria de desvio de resíduos urbanos biodegradáveis de aterro e de reciclagem e valorização de resíduos de embalagens, e procurando colmatar as limitações apontadas à execução do PERSU I (www.apambiente.pt).

O plano PERSU II tem como objetivo promover a diversificação de soluções técnicas e infra-estruturas de tratamento de resíduos urbanos, de que se destaca o aumento da capacidade de valorização orgânica e de tratamento mecânico/mecânico e biológico, para desvio de bio-resíduos e de outros recicláveis de aterro, permitindo assim potenciar a quantidade de resíduos a valorizar (www.apambiente.pt).

Na sequência e em complemento do PERSU II, foi aprovada a Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos (CDR), através do Despacho n.º 21295/2009, de 26 de agosto, dos Ministros do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Economia e da Inovação) (www.apambiente.pt).

Os CDR consistem, essencialmente, em materiais de natureza orgânica (têxteis, papel, cartão, plásticos, madeira, borracha, etc) representando um valioso recurso, dada a sua natureza combustível, já que em geral possuem um elevado poder calorífico, resultando assim num potencial energético a explorar, atendendo aos benefícios ambientais e económicos. A valorização dos CDR vai ao encontro das políticas energéticas europeias e nacionais que assentam na procura de fontes de energia primária de natureza não fóssil, redução das emissões de CO₂ e na diminuição da deposição de resíduos em aterro. A produção destes combustíveis alternativos, permite aumentar a auto-suficiência energética nacional, libertar quotas de emissões para cumprimento do Protocolo de Quioto e aumentar o tempo de vida útil dos aterros (www.renascimento.pt).

A Estratégia para os CDR abrange o período compreendido entre 2009 e 2020 e é vinculativa para Portugal Continental. Os quatro eixos de Intervenção e medidas de actuação previstos na estratégia consistem: na potencialização e valorização dos resíduos e utilização de recursos energéticos endógenos de modo a minimizar a quantidade de resíduos a depositar em aterro, na assegurar da harmonização na oferta e na procura de CDR, na concretização do princípio da auto-suficiência e da proximidade, e no desenvolvimento e inovação tecnológica promovendo a competitividade e a qualificação dos intervenientes (www.apambiente.pt).

O PERSU 2020, para o período 2014-2020, foi aprovado pela Portaria nº187-A/2014, de 17 de Setembro e este estabelece as seguintes metas de prevenção de resíduos:

- Até 31 de Dezembro de 2016, alcançar uma redução mínima da produção de resíduos por habitante de 7,6%, em peso, relativamente ao valor verificado em 2012;
- Até 31 de Dezembro de 2020, alcançar uma redução mínima da produção de resíduos por habitante de 10%, em peso, relativamente ao valor verificado em 2012 (www.apambiente.pt).

3.2.6 Gestão de resíduos plásticos

3.2.6.1 Deposição em aterro

A deposição em aterro sanitário é de longe a prática de eliminação de resíduos mais comum na maioria dos países do mundo. As operações de deposição em aterro devem ser parte integrante num sistema de gestão de resíduos, que incluam uma abordagem de cuidado pós eliminação (UNEP, 2002).

As principais desvantagens de deposição de resíduos em aterro incluem: o risco de contaminação de aquíferos, a contaminação de solos, a geração de GEE, particularmente CH₄ e CO₂, a potencial exposição humana a químicos voláteis, a destruição de locais naturais pela necessidade crescente de terreno, a produção de odores desagradáveis, vermes, a potencialização de incêndios e despesas a longo prazo associadas. Como vantagens, os aterros sanitários apresentam-se como um método de armazenamento a longo termo, tratam-se de uma hipótese amplamente disponível e são apropriados numa ampla gama de circunstâncias, isto é, o equipamento, a tecnologia e o conhecimento técnico estão disponíveis a nível global em todos os locais (UNEP, 2002).

Cerca de 22 a 43% dos resíduos plásticos mundiais são depositados em aterros (Gourmelon, 2015). Neste sentido, estes resíduos são considerados grandes “vilões ambientais”, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte dos aterros sanitários, interferindo negativamente nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Quando descartados em lugares impróprios, como montureiras, rios, encostas, etc, causam um impacto ainda maior ao meio ambiente (Spinacé e De Paoli, 2005).

3.2.6.2 Reciclagem

Tendo em conta toda a problemática em volta do descarte inadequado dos resíduos plásticos, a reciclagem surge como uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado por estes polímeros no meio ambiente.

A reciclagem consiste num processo de transformação de materiais, previamente separados, de forma a possibilitar a sua recuperação. Estes materiais podem ter duas origens: resíduos de processo industrial ou produtos de pós-consumo (www.institutodopvc.org).

Vários fatores incentivam a reciclagem destes resíduos contidos nos RSU: a economia dos recursos naturais, a preservação de fontes limitadas de matéria-prima, a redução de custos com a disposição final do resíduo, a redução do volume de resíduos produzido e a ser transportado, tratado e disposto, a economia na recuperação de áreas afetadas pelo mau condicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários (já que contribui para minimizar a quantidade de resíduos aterrados), a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e rendimento (Spinacé e De Paoli, 2005; www.institutodopvc.org).

De modo a garantir-se o sucesso desta medida, são necessárias quatro condições básicas: 1) o contínuo fornecimento de material bruto para uma organização adequada de recolha, separação e esquemas de pré-tratamento; 2) tecnologia de conversão adequada; 3) mercado para o produto reciclado e 4) viabilidade económica. No entanto, o abastecimento de materiais recicláveis tem crescido muito mais rápido que a capacidade de convertê-los em produtos utilizáveis e o preço destes materiais tem flutuado bastante, tornando difícil o planeamento de um sistema completo (Spinacé e De Paoli, 2005).

Do ponto de vista económico, a reciclagem de polímeros não é considerada uma atividade com alto retorno financeiro, principalmente devido ao custo da recolha selectiva, que pode ser até 8 vezes maior que a convencional (Spinacé e De Paoli, 2005).

Dependendo do objetivo a ser atingido, os plásticos podem ser reciclados de três formas distintas: mecanicamente, quimicamente e energeticamente (Duckens *et al*). Seguidamente são aprofundados os três tipos de reciclagem com ênfase em alguns dos processos mais utilizados em cada um.

- **Reciclagem mecânica**

A reciclagem mecânica consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para o reaproveitamento do material descartado, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos. É dividida em duas categorias: primária e secundária. A reciclagem primária, comumente designada re-extrusão, consiste no reprocessamento do resíduo plástico resultante do próprio processo de fabrico ou do processo de reciclagem, não sendo aplicada, regra geral, a resíduos plásticos pós-consumo, pois neste método são apenas aceites resíduos semi-limpos com características muito semelhantes às do produto original (Magrini *et al*, 2012; www.institutodopvc.org).

A reciclagem mecânica secundária, pode ser feita através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc e trata-se do método de reciclagem mais utilizado em todo o mundo para plástico pós-consumo. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) separação do resíduo polimérico; 2) moagem; 3) lavagem; 4) secagem; 5) reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero no produto acabado (Spinacé e De Paoli, 2005).

Na etapa de separação, feita manualmente ou automaticamente, limitam-se as impurezas a um nível inferior a 1% (m/m). A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas, pode alterar as propriedades do polímero. A identificação dos polímeros é uma medida importante para facilitar a separação dos mesmos e pode ser utilizada em todos os ramos da indústria de reciclagem de resíduos plásticos, figura 3.5



Figura 3.5 - Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas - (adaptado de Spinacé e De Paoli, 2005) *PET- Poli(terafalato de etileno), PEAD- Polietileno de alta densidade, PVC-Poli(cloreto de vinilo), PEBD- Polietileno de baixa densidade, PP- polipropileno

Depois da separação, os resíduos são moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados na forma de pellets antes do reprocessamento. Esta fase permite que o material se insira mais facilmente no equipamento de processamento (extrusora ou injetora). É importante que o material moído tenha

dimensões uniformes para que a fusão possa ocorrer uniformemente. Na etapa seguinte os resíduos são lavados em tanques cheios de água ou solução de detergente aquecido, nesta fase é ainda necessária a remoção de resíduos de detergente e a água de lavagem é tratada e reutilizada no processo. Segue-se a secagem do material, realizada por processos mecânicos e/ou térmicos. Esta fase é bastante importante para prevenção da hidrólise de certos polímeros (poliésteres e poliamidas) durante o reprocessamento. O máximo de humidade residual tolerável para as poliolefinas é de cerca de 1% (m/m) e para poliésteres ou poliamidas deve ser inferior a 0,02 % (m/m). Após a secagem, os polímeros são formulados, com junção de aditivos como antioxidantes, plastificantes, agentes de acoplamento, etc. dependendo da aplicação final. Também é possível a formulação dos polímeros pós-consumo adicionando pequenas quantidades de material virgem, de modo a melhorar as propriedades dos polímeros reciclados. Após a formulação, o polímero pode ser reprocessado e finalmente obtido um novo artefacto (Spinacé e De Paoli, 2005)

- **Reciclagem química**

A reciclagem química, também designada terciária, consiste num processo onde se realiza a conversão dos resíduos plásticos em matérias-primas petroquímicas básicas, retornando à origem (www.institutodopvc.org). Esta categoria de reciclagem abrange vários processos, entre eles a despolimerização química por solvólise (hidrólise, alcoólise, glicólise), métodos térmicos (pirólise a baixa e alta temperatura, gasificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise catalítica) (Spinacé e De Paoli, 2005).

De um modo geral a solvólise é utilizada para polímeros como os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas. Os métodos térmicos e/ou catalíticos são mais utilizados para poliolefinas. Este tipo de reciclagem é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão. Os métodos de despolimerização permitem obter os monómeros iniciais, que podem ser purificados por métodos convencionais e re-polimerizados, formando polímeros virgens (Spinacé e De Paoli, 2005).

Métodos de despolimerização química

Hidrólise

Este processo conduz à recuperação dos monómeros iniciais através de uma reação com água a temperaturas elevadas (vapor a 200°C) e na presença de um catalisador (Spinacé e De Paoli, 2005). Os resíduos plásticos mais comumente tratados por este método são o PET e o PU (Al-Salem *et al*, 2009).

Alcoólise

Na alcoólise, especificamente na metanólise, o material é tratado com excesso de metanol a temperaturas e pressões elevadas (Al-Salem *et al*, 2009; Spinacé e De Paoli, 2005). Num processo típico de metanólise, por exemplo, o PET fundido é misturado com metanol na presença de um catalisador ácido ou básico, aquecendo-se a mistura entre 160° e 240°C por 1h, a pressões de 2,03 a 7,09 MPa. A tolerância de impurezas deste método é inferior a 10 % (m/m), apresentando-se como vantajoso face ao mencionado método de reciclagem mecânica no qual na fase de reprocessamento o limite é de 1%(m/m) (Spinacé e De Paoli, 2005).

Glicólise

Este processo ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol, a temperaturas elevadas acima dos 200°C (Al-Salem *et al*, 2009), através de uma reação de transesterificação. Este método, quando aplicado na quebra da cadeia do PET com excesso de etileno glicol, é realizado em atmosfera de azoto a 4MPa e na presença de acetato de zinco como catalisador. É também aplicado na despolimerização de poliuretanas e elastómeros (Spinacé e De Paoli, 2005).

Métodos de degradação termoquímicos

Pirólise

▪ **A baixa temperatura:** corresponde à degradação térmica na ausência de ar ou deficiência de oxigénio. Neste método, ocorre principalmente a despolimerização e formação de pequenas quantidades de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, produzindo-se líquidos de alta temperatura de ebulição, como ceras e materiais de partida para produção de poliolefinas.

▪ **A alta temperatura,** ocorre a decomposição térmica, igualmente, na ausência de ar ou deficiência de oxigénio, obtendo-se óleos e gases que, posteriormente, serão purificados por métodos petroquímicos padrões. Em poucos casos é possível recuperar os monómeros como produto principal. A pirólise é uma reação endotérmica, portanto é necessária a adição de calor, que pode ser fornecido diretamente (oxigénio-ar) ou indiretamente (troca de calor).

Os polímeros com altos teores de impurezas podem ser reciclados por pirólise. No entanto, obtém-se uma grande variedade de produtos de decomposição que são de difícil separação e, além disso, possuem um valor comercial menor que os produtos obtidos por hidrólise. A pirólise é um processo complexo, pois os polímeros possuem baixa condutividade térmica e a degradação das macromoléculas requer uma elevada quantidade de energia. Este método tem sido estudado em vasos de fundição, autoclaves, tubos reatores, reator de leito fluidizado, etc (Spinacé e De Paoli, 2005).

Gasificação

Processo no qual é inserido oxigénio insuficiente para que ocorra a combustão completa, ocorrendo simultaneamente a pirólise e a combustão no interior do leito. Este processo ocorre na presença de oxigénio e vapor de água a temperaturas entre 1200° e 1500°C, sendo recuperados CO e H₂, pequenas quantidades de CH₄, CO₂, H₂O e alguns gases inertes (Spinacé e De Paoli, 2005).

Hidrogenação

Neste método, a quebra das cadeias poliméricas é inicialmente feita termicamente, resultando em radicais livres altamente reativos, que são posteriormente saturados com hidrogénio, obtendo-se hidrocarbonetos leves (como o metano, etano, propano) e mistura de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel. A hidrogenação é utilizada, por exemplo, para reciclar resinas fenólicas, resinas melanínicas e poliéster insaturado (Spinacé e De Paoli, 2005). O presente estudo foca-se neste método sendo aprofundada a revisão bibliográfica no capítulo 4.

• Reciclagem energética

A reciclagem energética, ou também designada de quaternária, consiste num processo tecnológico de recuperação da energia contida nos resíduos plásticos, através de incineradores, com queima de resíduos a temperaturas muito elevadas (www.institutodopvc.org). Se a reutilização do resíduo polimérico não é considerada prática ou económica, é possível fazer uso do seu conteúdo energético através da incineração. O conteúdo energético dos polímeros é elevado e muito maior comparando com outros materiais. O valor calórico de 1kg de resíduo polimérico é comparável ao de 1L de óleo combustível e maior do que o carvão. Os resíduos plásticos contidos nos RSU permitem, assim, a produção de eletricidade, vapor ou calor (Spinacé e De Paoli, 2005).

Os materiais de embalagens, por exemplo, de formulação complexa e compostos de diferentes resinas e de difícil separação, têm como única alternativa, até ao momento, este método de aproveitamento energético (www.institutodopvc.org).

O PE e outros copolímeros plásticos são polímeros de hidrocarbonetos, e a incineração produz produtos de combustão semelhantes aos combustíveis convencionais. A incineração é, assim, um processo eficaz na eliminação destes materiais plásticos, produzindo energia que pode ser usada em aquecimento ou para gerar eletricidade (Tice, 2003).

3.2.7 Situação geral na reciclagem e recuperação energética dos plásticos

A recuperação e reciclagem, contudo, continuam a ser insuficientes, e milhões de toneladas de plásticos acabam em aterros e oceanos todos os anos (entre 10-20 milhões de toneladas/ano) (Gourmelon, 2015). Em 2014, na UE-28, Suíça e Noruega, produziram-se 25,8 milhões de toneladas de resíduos plásticos. Deste valor total, 69,2% foram reciclados e recuperados energeticamente e os restantes 30,8% foram para aterro. Do volume total de plásticos valorizados, 29,7% corresponderam a plásticos reciclados e 39,5% a recuperação energética. Um dos objetivos ambientais prementes na Europa continua a ser a diminuição de deposição de resíduos plásticos em aterros. Desde 2006, este valor tem vindo a diminuir, de 12,9 milhões de toneladas, em 2006, para 8 milhões em 2014. O objetivo europeu continua a ser o de anular por completo a deposição destes resíduos em aterro. No entanto, continua a constituir um grande desafio, já que existe uma elevada discrepância nos países europeus no que toca às políticas de deposição de plásticos em aterro. Os países com políticas que proibem, ou limitam fortemente este destino, apresentam taxas de reciclagem e recuperação energética significativamente superiores aos que não as implementaram. Nomeadamente a Suíça, a Áustria, Holanda e Alemanha, são os que lideram a tabela, figura 3.6. No geral, são os países de leste os que apresentam maiores taxas de deposição em aterro. Os principais países que apresentaram taxas de deposição superiores a 50%, em 2014, foram Malta, Chipre, Grécia e Bulgária. Nos primeiros 3 países mencionados a taxa de recuperação energética não existe ou é extremamente baixa (PlasticsEurope, 2015).



Figura 3.6 - Tratamento de resíduos de plástico pós-consumo na UE-28 + Suíça + Noruega (adaptado de PlasticsEurope, 2015)

A taxa de reciclagem de resíduos plásticos nacional ronda os 33%, cerca 27% são recuperados energeticamente e cerca de 40% ainda são depositados em aterro, estando o nosso país relativamente a meio da tabela (PlasticsEurope, 2015).

Em Portugal, a Sociedade Ponto Verde (SPV) contabilizou 424,092 toneladas de resíduos de embalagens do fluxo urbano enviados para reciclagem, em 2015. Face ao ano anterior, o ano de 2015 apresentou um aumento de +6% (+23kt) nas quantidades de resíduos de embalagens encaminhadas para reciclagem. Tal aumento deveu-se principalmente aos materiais de vidro e plástico. Houve um aumento de 32% de resíduos de plástico recolhidos para reciclagem em 2015, face a 2014, perfazendo um total de 115,701 toneladas, representando 26% dos resíduos retomados em 2015. Neste ano, foram retomadas 54,536 toneladas de plástico da recolha selectiva, sendo que 36% destas retomas são referentes aos materiais PEAD e Filme Plástico (incluindo de PEAD e PEBD), os Plásticos Mistos representaram cerca de 41% do total de material plástico retomado em 2015, tendo sido este o material plástico que mais contribuiu para o aumento das quantidades, relativamente ao ano anterior. Esta designação congrega todas as embalagens de plástico que pelas suas características, anteriormente não eram passíveis de recuperação, p.ex. copos de iogurte sólido, pacotes de massas, arroz, batatas fritas, manteigas etc (www.plastval.pt). O plástico PET representou aproximadamente 22% do total de material plástico retomado em 2015, figura 3.7 (SPV, 2016). Embora não tenham sido encontrados valores exatos do consumo de PE (a nível nacional), através desta análise de recolha de resíduos no nosso país, é perceptível que, à semelhança dos outros países, se trata de um polímero muito presente no nosso quotidiano e nas nossas necessidades diárias.

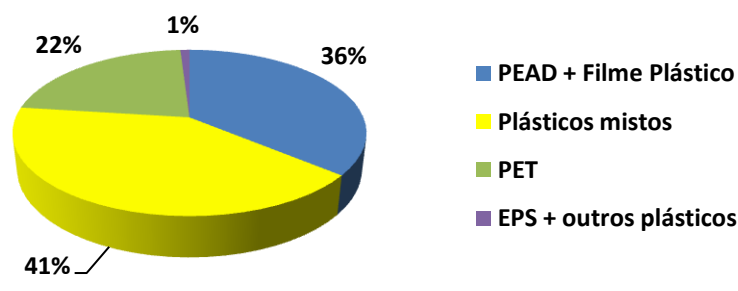


Figura 3.7 - Resíduos plásticos recolhidos em Portugal, em 2015 (dados retirados de www.pontoverde.pt) *EPS- Poliestireno expandido (vulgo esferovite)

3.3 Matérias lignocelulósicas

Matérias lignocelulósicas, ou lenhocelulósicas, apresentam-se de várias formas, como palhas, talos, folhas, cascas de cereais de trigo, milho, arroz, serragem, bagaço de cana, resíduos de papel, etc. São provenientes de resíduos florestais, agrícolas e agro-industriais acumulando-se em grandes quantidades todos os anos. Devido à sua composição química com base em açúcares e outros compostos de interesse, estas matérias podem ser utilizadas para a produção de vários produtos de valor, ou seja, aditivos alimentares orgânicos, ácidos, enzimas, etanol entre outros (Mussato *et al*, 2010).

Tendo em conta a preocupação crescente sobre os vários materiais derivados do petróleo, a busca por produtos naturais que os possam substituir tem aumentado. Um exemplo desta situação é a utilização de fibras naturais em compostos para substituição de fibras de vidro ou plásticos. As fibras vegetais são renováveis, biodegradáveis e não apresentam riscos para a saúde (Pereira *et al*, 2010).

A biomassa lignocelulósica, consiste na parte da biomassa vegetal, não comestível, e é composta, principalmente, por três grandes polímeros: a celulose, a hemicelulose e a lignina (Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012) e em menores quantidades também é composta por pectinas, proteínas, extrativos (p.ex. açúcares, clorofila, ceras) e cinzas (Jorgensen *et al*, 2007). Estes polímeros estão intimamente ligados entre si, constituindo o complexo celular da biomassa vegetal. Concretamente, a celulose forma um esqueleto e é rodeada por hemicelulose e lignina (Mussato *et al*, 2010).

A quantidade destes polímeros varia de espécie para espécie e as proporções entre os vários componentes vai variando com a idade da espécie vegetal, fase de crescimento e outras condições. No entanto, a celulose é geralmente o polissacarídeo estrutural dominante das paredes celulares das plantas, seguido pela hemicelulose e lignina, tabela 3.2 (Mussato *et al*, 2010).

Tabela 3.2 - Comparação dos valores médios dos principais componentes de alguns resíduos lignocelulósicos (adaptado de Mussato *et al*, 2010)

Resíduo lignocelulósico	Celulose (%m/m)	Hemicelulose (%m/m)	Lignina (%m/m)
Espigas de milho	33,7	31,9	6,1
Talos de algodão	58,5	14,4	21,5
Palha de aveia	39,4	27,1	17,5
Palha de arroz	36,2	19,0	9,9
Palha de centeio	37,6	30,5	19,0
Bagaço de cana	40,0	27,0	10,0
Caules de girassol	42,1	29,7	13,4
Palha de trigo	32,9	24,0	8,9

3.3.1 Celulose

A celulose é o componente mais abundante da parede celular da planta e consiste num homopolímero orgânico linear (Mussato *et al*, 2010; Jorgensen *et al*, 2007), ou, mais especificamente, num homopolissacarídeo, composto inteiramente de unidades de D-glucose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas, com um grau de polimerização de 10.000 ou superior, figura 3.8 (Jorgensen *et al*, 2007). Os polímeros de celulose de cadeia longa estão ligados entre si por ligações de hidrogénio e de Van der Waals, o que permite que a celulose seja acondicionada em microfibrilas. Ao formar estas ligações de hidrogénio, as cadeias tendem a organizar-se em paralelo e formam uma estrutura cristalina. Deste modo, as microfibrilas de celulose têm simultaneamente regiões altamente cristalinas (cerca de 2/3 da celulose total) e regiões amorfas menos ordenadas (Mussato *et al*, 2010). Devido a estas ligações de hidrogénio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (Silva *et al*, 2009). Celulose mais ordenada, ou cristalina, é menos solúvel em água e menos degradável (Mussato *et al*, 2010).

O grau de cristalinidade da celulose varia consoante a espécie, no caso do algodão, por exemplo, possui cadeias mais ordenadas, apresentando uma cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto que a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade de cerca de 40% (Silva *et al*, 2009).

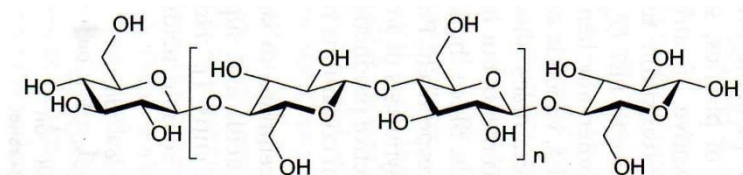


Figura 3.8 - Estrutura molecular da celulose (Kobayashi *et al*, 2015)

3.3.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polímero linear ramificado heterogéneo, figura 3.9, tipicamente composto por cinco açúcares diferentes, de C5 e C6: larabinose, D-galactose, D-glucose, D-manose e D-xilose, assim como outros componentes como ácido acético, glucorónico e ferúlico. A espinha dorsal das cadeias de hemicelulose pode consistir num homopolímero (repetição de uma única unidade de açúcar) ou num heteropolímero (mistura de diferentes açúcares). Dependendo do principal tipo de açúcar na espinha dorsal, a hemicelulose pode ter várias classificações como por exemplo: xilana,

manana, glucana, glicomanas, galactomananos, galactoglucomananos, β -glucanas e xiloglucanas (Mussato *et al*, 2010).

Quando comparada com a celulose, a hemicelulose difere desta na composição de unidades de açúcar, pela presença de cadeias mais curtas, por ter uma ramificação das moléculas na cadeia principal e por ser amorfa, o que torna a sua estrutura mais fácil de hidrolisar do que a celulose (Mussato *et al*, 2010). A hemicelulose rodeia as fibras de celulose e tipicamente corresponde a 20-35% do total da massa da fonte lignocelulósica (Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012; Mussato *et al*, 2010).

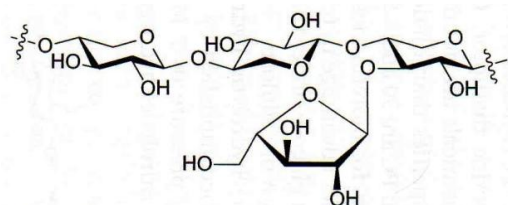


Figura 3.9 - Estrutura molecular da hemicelulose (Kobayashi et al, 2015)

3.3.3 Lignina

A lignina, ou lenhina, consiste num complexo polímero tridimensional de grupos fenilpropano ligados entre si, por ligações éter e carbono-carbono, figura 3.10 (Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012). Está intimamente ligada à celulose e hemicelulose, sendo a sua função a de proporcionar rigidez e coesão ao material da parede celular para conferir impermeabilidade à água e para formar uma barreira física-química contra ataque microbiano. Devido à sua configuração molecular a lignina é extremamente resistente à degradação química e enzimática (Mussato *et al*, 2010). Dependendo da matéria vegetal, usualmente compreende entre 10-25% da lignocelulose (Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012; Mussato *et al*, 2010).

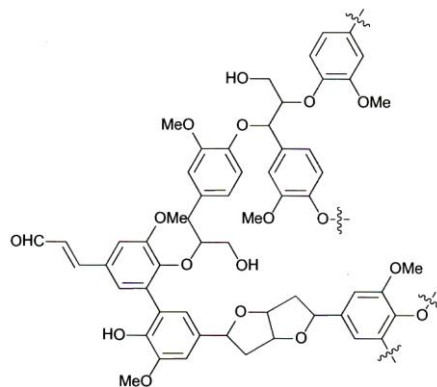


Figura 3.10 - Estrutura molecular da lignina (Kobayashi et al, 2015)

3.3.4 Casca de arroz

O arroz (*Oryza sativa*) é um cereal tropical domesticado a partir da planta gramínea selvagem *Oryza rufipogon*, há cerca de 10.000 a 40.000 anos atrás (CGIAR, 2010). É uma planta anual, embora nalgumas regiões tropicais, com condições climáticas favoráveis, possa crescer como planta perene (www.cotarroz.pt).

Foi das primeiras plantas cultivadas a ser domesticada no mundo e consequentemente formou as bases nutricionais das grandes civilizações antigas na Ásia oriental e do sul. Consiste numa cultura extremamente diversa quer geneticamente, existindo várias subespécies de arroz resultantes de processos de domesticação diferentes, (as principais são a índica e a japónica) quer na forma de cultivo (sequeiro e alagamento) e utilização humana (CGIAR, 2010).

O cultivo de arroz na China começou há cerca de 7.000 anos atrás e o arroz africano é cultivado há 3.500 anos. O arroz de sequeiro foi introduzido no Japão e na Coreia cerca de 1.000 a.C. Já a cultura alagada intensiva chegou à Coreia em 850-500 a.C. e ao Japão cerca do ano 300 a.C. (www.cotarroz.pt). Na Europa, o arroz somente foi conhecido após a expedição de Alexandre Magno à Índia (Vianna e Silva, 1969). Os árabes trouxeram este cereal para a Península Ibérica na altura da sua conquista em 711 d.C. Em meados do séc. XV, chegou à Itália e posteriormente à França, propagando-se a cultura orizícola pelo resto do mundo em virtude das conquistas europeias. Na sequência destes eventos, em 1694, chegou à Carolina do Sul e no início do séc. XVIII à América do Sul (www.cotarroz.pt).

O arroz é principalmente cultivado em climas tropicais ou sub-tropicais, no entanto alguma cultura orizícola é feita também em climas mediterrânicos (Bakker *et al*, 2013).

Atualmente, consiste na cultura agrícola mais importante do mundo em desenvolvimento, sendo a base de alimentação de mais de metade da população mundial e o meio de subsistência de vários bilhões de pessoas, principalmente nos países de economias emergentes. É um cereal rico em ferro, vitamina B1 e ácido fólico, e superior ao trigo em hidratos de carbono disponíveis (Almeida e Marques, 2013). Globalmente, mais de 3,5 bilhões de pessoas dependem do arroz para mais de 20% das necessidades calóricas diárias. São, principalmente, os países asiáticos os maiores consumidores deste cereal. Na Ásia, para cerca de 520 milhões de pessoas, o arroz proporciona mais de 50% das necessidades calóricas diárias (CGIAR, 2010).

O arroz provido da sua casca, após debulha, designa-se por arroz com casca ou arroz *paddy*, encontrando-se revestido do respetivo invólucro floral (www.exporthelp.europa.eu). As tecnologias pós-colheita deste cereal têm uma importância fundamental, pois são o que permite a preparação do mesmo para que finalmente possa ser consumido pelo homem. Os resíduos, ou subprodutos, produzidos pela indústria de processamento do arroz consistem em farelo de arroz, trinca de arroz (arroz partido) e casca de arroz (CA) (Lorenzetti *et al*, 2012).

Segundo Lorenzetti *et al*, e embora no mesmo estudo seja mencionado que os valores de produtos obtidos, após processamento dos grãos, apresentem variações em função do tipo de arroz processado, os volumes de subprodutos pós tratamento são distribuídos da seguinte forma: cerca de 66% do total de arroz *paddy* corresponde a arroz com granulometria adequada e apto a consumo alimentar, 5% corresponde a trinca de arroz, 9% a farelo e 20% a casca de arroz. Valores semelhantes que confirmam os valores mencionados por Nagrle *et al*, que afirmam que durante a moagem de arroz *paddy*, cerca de 78% da massa corresponde a grãos inteiros, trinca de arroz e farelo e os restantes 22% correspondem à casca dos grãos. Assim, para cada 1.000kg de arroz *paddy* moído, produzem-se cerca de 220kg de CA.

O resíduo CA, além de ser o mais abundante, no processamento do arroz, é também o mais poluente. Constitui uma fonte de poluição visual, quando depositada em aterro (método de descarte tradicional) e consiste num resíduo dificilmente decomposto por bactérias, devido às suas características, resultando numa fonte de poluição e eutrofização, com consequentes impactos na vida aquática e terrestre (Ying Li *et al*, 2011). Gera também poluição atmosférica e cinzas, quando eliminado através da queima (Lorenzetti *et al*, 2012).

- **Propriedades e composição da casca de arroz**

A composição da casca de arroz depende de vários fatores como a safra, a variedade plantada, o clima, as condições do solo e a localização geográfica. Apresenta-se como uma dura capa com elevado teor em sílica e é a camada mais externa do grão de arroz, formada durante o crescimento do mesmo.

Embora, como mencionado, estes valores variem, a CA é composta aproximadamente por ~28 % de celulose, ~28% de hemicelulose, ~24% de lignina e ~20% resíduos inorgânicos. O resíduo inorgânico é composto por cerca de 95-98% de sílica e outros elementos inorgânicos como o Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P e Mn, que variam consoante o tipo de solo e quantidade de fertilizantes utilizados (Fernandes *et al*, 2015; Wannapeera *et al*, 2008). A CA apresenta (em peso) 37,05% de Carbono, 8,80% de Hidrogénio, 31-37% de Oxigénio, 11,06% de Azoto e 9,01% de Silício (Ying Li *et al*, 2011; Sangwan *et al*, 2013). A CA possui ainda uma densidade de 96-160kg/m³ e um poder calorífico de cerca de 16,3 MJ/kg (Sangwan *et al*, 2013). Apresenta um teor de cinzas de 11,4% que geralmente contém 80-90% de SiO₂, 2,5% de K₂O, 0,4% de P₂O₅ e 1-2% de CaO e pequenas quantidades de Mg, Fe e Na (Fernandes *et al*, 2015).

3.3.4.1 Aplicações

Sendo a CA um subproduto agrícola abundante e globalmente produzido, têm vindo a ser implementadas várias utilizações para este resíduo, não só de modo a permitir uma solução para o elevado volume de produção, mas também para minimizar os vários efeitos prejudiciais que a sua eliminação e deposição acarretam.

Existem vários benefícios na utilização de casca de arroz como biomassa: trata-se de um recurso renovável, amplamente disponível, o tamanho das partículas e seu poder calorífico são vantajosos e o seu elevado teor em sílica torna-a um material valioso para aplicações industriais (Fernandes *et al*, 2015; Sangwan *et al*, 2013).

Como combustível a CA apresenta grande potencial para ser utilizada como biomassa para geração de calor e eletricidade, possui granulometria adequada, baixo teor de humidade e alto teor de voláteis. A casca de arroz tem vindo também a ser estudada como matéria lignocelulósica para a produção de bioetanol (Sangwan *et al*, 2013; Prasara-A e Grant, 2008).

A CA também é utilizada na preparação de carvão ativado, utilizado como adsorvente de metais pesados no tratamento de águas residuais (devido ao seu teor de celulose e lignina), como fertilizante e substrato, na preparação de camas para animais (aviários, suínos e equinos), fibra e ingrediente de enchimento em ração animal, no fabrico de materiais de construção e ainda na produção de xilitol, furfural, ácido acético, etc (Sangwan *et al*, 2013; Nagrale *et al*, 2012; Bakker *et al*, 2013).

3.3.4.2 Produção e consumo orizícola

O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo, depois do milho. É a base da alimentação em 17 países na Ásia e Pacífico, em 9 países na América do Norte e Sul e em 8 países africanos. Os asiáticos são os maiores consumidores deste cereal, correspondendo no sudeste asiático a 60% da ingestão calórica da sua população (Almeida e Marques, 2013).

O arroz é cultivado em 112 países e corresponde a cerca de 9% da terra arável do planeta ou a cerca de 164 milhões de hectares (Almeida e Marques, 2013). A produção mundial de arroz *paddy* em 2013 foi de cerca de 738 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2016).

A produção mundial de arroz é centrada na Ásia, representando este continente 90,1% da produção mundial orizícola, em 2014. Seguiu-se o continente americano, correspondendo a 5,1% da produção mundial, a África representou 4,2%, a Europa 0,5% e por fim a Oceânia representou apenas 0,1% da produção total mundial (FAOSTAT, 2016).

A China é indubitavelmente o maior produtor mundial, produzindo, em 2014, mais de 208 milhões de toneladas de arroz *paddy*, figura 3.11. A Índia ($\approx 157\text{Mt}$) e a Indonésia ($\approx 70\text{Mt}$) ocupam os lugares seguintes no ranking de produção mundial. No geral, e embora a produção anual dependa sempre de vários fatores, incluindo climáticos, a produção nestes países tem vindo a aumentar consideravelmente ao longo dos anos, fruto do aumento da demanda por este cereal.

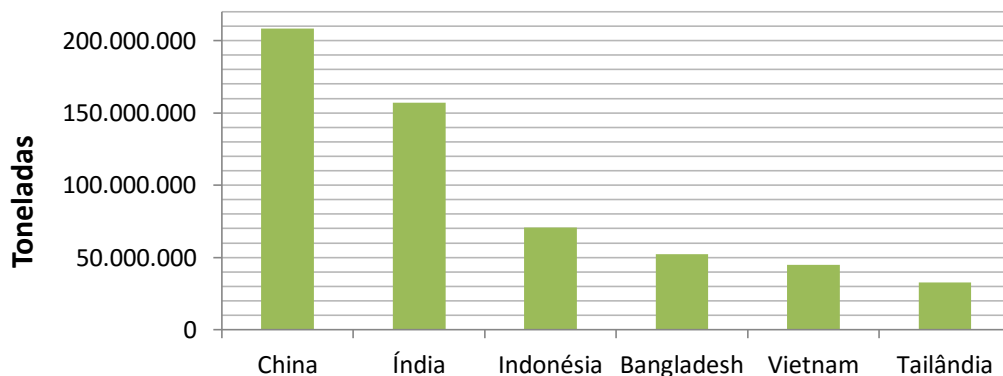


Figura 3.11 - Produção total de arroz *paddy*, em toneladas, no ano de 2014 para os principais produtores orizícolas mundiais (dados retirados de FAOSTAT, 2016)

No total, na Europa, produzem-se 4,4 milhões de toneladas de arroz *paddy* por ano. Na UE-27, produzem-se cerca de 3 milhões de toneladas anualmente, numa área de 466.000 ha. A Itália é o maior produtor europeu ($\approx 1,380$ t), seguindo-se a Espanha (863,600 t), a Grécia (269.400 t) e Portugal (162.100t), figura 3.12 (FAOSTAT, 2016). Na UE o consumo deste cereal é superior ao valor produzido (autosuficiência de 69%), fazendo deste continente um importante importador mundial, sendo importadas cerca de 1 milhão de toneladas de arroz por ano (Almeida e Marques, 2013).

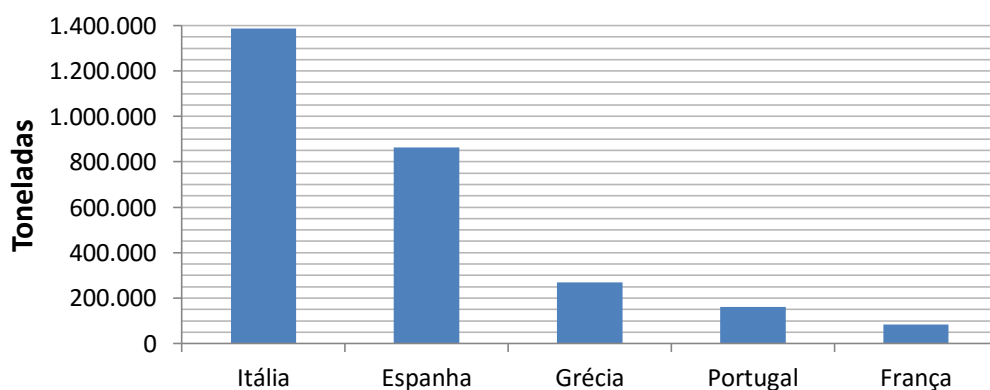


Figura 3.12 - Produção total de arroz *paddy*, em toneladas, no ano de 2014, na Europa (dados retirados de FAOSTAT, 2016)

Em Portugal, o arroz é cultivado nos Vales do Sado, Tejo, Sorraia e Mondego (Baixo Mondego), produzindo-se a nível nacional, principalmente arroz do tipo japónica “carolino”, 72%, e agulha, 27% (Almeida e Marques, 2013). A produção orizícola, em 2014, correspondeu ao 4º lugar na produção agrícola nacional, tendo ocupado o 1º lugar a produção de milho, seguida da produção de batatas e azeitonas (FAOSTAT, 2016).

Os portugueses são os maiores consumidores de arroz na Europa, consumindo anualmente cerca de 17kg por pessoa (Almeida e Marques, 2013), contrastando com a média europeia de 6,6 kg/capita/ano (www.agronegocios.eu). O consumo anual de arroz em Portugal é superior ao valor produzido,

perfazendo um valor total de cerca de 180.000 toneladas, importando-se, consequentemente, cerca de 80.000 toneladas de arroz por ano (Almeida e Marques, 2013).

3.3.5 Medidas de gestão de resíduos agrícolas

O setor agrícola apresenta uma situação mundial, generalizada, de abandono e queima a céu aberto, principalmente em países em desenvolvimento nos quais não existe um controlo legislativo. Estes fatores contribuem para impactos ambientais significativos, como a contaminação de solos e aquíferos, propagação de maus cheiros e incêndios, transmissão de doenças e um impacto visual negativo (www.drapc.min-agricultura.pt).

No entanto, e tendo em conta as questões que se levantam pela inadequada gestão dos RA, têm vindo a implementar-se, cada vez mais, medidas de gestão e valorização dos mesmos.

A nível nacional, o Decreto-Lei 178/2006 de 5 de Setembro, com alterações do DL n.º 73/2011, de 17/06, responsabiliza os produtores de resíduos pelo destino final, pelos custos de gestão e transporte, e proíbe a sua queima a céu aberto, enterro, abandono no solo, caminhos e linhas de água, tornando necessário que todas as entidades envolvidas assumam um compromisso para sensibilização dos agricultores (www.drapc.min-agricultura.pt).

Assim, as práticas corretas que têm vindo a ser desenvolvidas e implementadas, passam pela caracterização dos resíduos, pela proposta de soluções de gestão dos diversos tipos de resíduos e pela identificação de locais de eliminação dos mesmos (reciclagem, valorização energética, tratamento ou colocação em aterro), pela realização de campanhas de informação e sensibilização e um consequente acompanhamento da implementação das soluções encontradas pelo modelo de gestão (www.drapc.min-agricultura.pt).

De modo a gerir o volume de resíduos produzidos, e tendo em conta que os mesmos não devem ser acumulados em quantidades elevadas e por longos períodos, existem várias medidas aplicáveis. Assim que possível, os RA devem ser concentrados num local adequado e temporário, relativamente afastados e isolados da exploração agrícola e preferencialmente cobertos para evitar a exposição ao sol e chuva, deve ser feita uma separação de resíduos (p.ex. sacas de plástico, óleos usados, embalagens de produtos fitofarmacêuticos e veterinários, etc) e uma limpeza grosseira (restos de terra e de produtos) e encaminhados através de operadores licenciados adequados, para reciclagem ou para eliminação, e de forma a não prejudicar a saúde pública e o ambiente. Deve dar-se sempre primazia na procura de destinos que permitam a valorização dos mesmos (www.drapc.min-agricultura.pt).

4 Hidrogenação

O desenvolvimento da hidrogenação catalítica consiste num dos capítulos mais significativos da química teórica e aplicada. Levou ao início de novas indústrias, particularmente na área da petroquímica. O mecanismo para uma reação catalítica, envolvendo a presença de um complexo intermediário, formado pelo catalisador e reagentes, que eventualmente levou à atual compreensão deste método químico, foi proposto por Paul Sabatier, Prémio Nobel da Química em 1912. Prémio que recebeu por ter desenvolvido o método para a hidrogenação de compostos orgânicos, na presença de metais finamente divididos. O estudo de Sabatier foi raiz da maioria das grandes indústrias químicas atuais (indústria petrolífera, petroquímica, de síntese de químicos, combustíveis sintéticos, etc) (Wisniak, 2005).

Na indústria alimentar, este método é utilizado de modo a conferir uma consistência mais sólida aos óleos vegetais, designando-se este processo por endurecimento. Os produtos hidrogenados geralmente são mais comestíveis e saborosos ao paladar (Jaramillo, 2001).

Embora o hidrogénio seja considerado um dos vetores energéticos mais promissores do futuro (Schüth, 2015), esta utilização do hidrogénio tem perdas substanciais associadas ao processo de conversão eletricidade-hidrogénio-eletricidade. Assim, o uso do hidrogénio “renovável”, não para a reconversão de eletricidade, mas sim como matéria-prima para a indústria química, em refinarias de petróleo ou em biorefinarias, tem vindo a apresentar-se como uma alternativa promissora. Ao longo das últimas décadas, têm-se observado vários progressos significativos na compreensão das reações de hidrogenação e hidrogenólise de moléculas biogénicas (Schüth, 2015; Li *et al*, 2015), bem como no *hydrocracking* de plásticos (Aguado e Serrano, 1999).

No presente capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o processo de hidrogenação, abordando os mecanismos e reações do mesmo (na valorização da biomassa e resíduos plásticos), condições de operação e processo catalítico, sendo feito também um intróito dos catalisadores utilizados no presente estudo.

4.1 Processo de hidrogenação: condições, reações e mecanismos

4.1.1 *Hydrocracking* de plásticos

O *hydrocracking* é um processo através do qual as moléculas de hidrocarbonetos de origem fóssil, com elevado ponto de ebulição, são quebradas em compostos/moléculas mais simples, com peso molecular menor, resultando num produto com teor de olefinas baixo e um teor de iso/n-parafinas elevado, tal como a gasolina, pela adição de H_2 sob pressões e temperaturas elevadas, na presença de um catalisador. É um processo importante nas refinarias de petróleo modernas e um dos processos mais promissores na conversão de resíduos plásticos. O co-processamento de resíduos plásticos numa unidade de refinaria petrolífera, é uma opção viável (Uçar *et al*, 2002; S. Kumar *et al*, 2010).

A hidrogenação apresenta-se como uma alternativa válida, na reciclagem química de resíduos plásticos, permitindo a quebra das cadeias poliméricas. O *Hydrocracking* de resíduos plásticos envolve a reação com H_2 , principalmente reações de hidrogenação-desidrogenação e *cracking*, na presença de um catalisador (usualmente bifuncional), em reatores descontínuos, a temperaturas e pressões moderadas/elevadas (entre 150°-400°C e a 30-100 bar de H_2), permitindo a quebra das moléculas em hidrocarbonetos na gama de combustíveis de transportes. O trabalho reportado foca-se, principalmente, na obtenção de gasolina de elevada qualidade a partir de uma ampla gama de MP. As MP utilizadas para este efeito incluem PE, PET, PS, PVC, misturas de polímeros, polímeros de RSU e de outras fontes, co-processados com outras MP como o carvão, frações pesadas de petróleo, restos de

pneus, etc. Para auxiliar na mistura e na reação podem ser utilizados vários solventes tais como tetralina, decalina, etc. As condições de operação afetam a degradação polimérica e, consequentemente, o tipo de produto produzido (S. Kumar *et al*, 2010; Garforth *et al*, 2005; Hernandez-Martinez *et al*; Uçar *et al*, 2002).

A composição química e as propriedades dos produtos obtidos (líquidos e gasosos) dependem muito da composição da MP (Scheirs e Kaminsky, 2006).

A razão H/C de alguns plásticos é similar à dos alcanos, assim a liquefação de resíduos plásticos produz combustíveis líquidos com razões de H/C elevadas, implicando pouca adição de hidrogénio. A qualidade do produto pode ser avaliada tendo em conta a viscosidade e os pontos de ebulição dos compostos (Murty *et al*, 1995).

Considerando outros métodos de reciclagem de plásticos, a hidrogenação surge como um método que requer menos pré-tratamento e separação de resíduos, comparando com *cracking* catalítico e despolimerização química (Noreña *et al*, 2012). Comparando com processos desenvolvidos na ausência de hidrogénio (pirólise e gasificação), a hidrogenação de resíduos poliméricos leva à formação de produtos limpos, altamente saturados e de qualidade superior, evitando a presença de olefinas nas frações líquidas, o que favorece a utilização destes produtos líquidos como combustíveis sem ser necessário um tratamento adicional. Este método permite igualmente a remoção de heteroátomos, presentes nos resíduos, tais como cloreto (Cl), azoto (N) e enxofre (S) sob a forma de compostos voláteis (Beyene, 2014; Aguado e Serrano, 1999; Sarker e Rashid, 2013).

No entanto, o processo de hidrogenação, comparando com outros métodos de reciclagem de plásticos como a gasificação e pirólise, apresenta alguns inconvenientes principalmente relacionados com o custo do hidrogénio e a necessidade de usualmente se operar a pressões elevadas (Beyene, 2014; Aguado e Serrano, 1999).

A liquefação de polímeros, em atmosfera de hidrogénio, pode ser tratada como uma reação de *cracking* térmico do polímero, acompanhada pela hidrogenação do final das cadeias poliméricas quebradas (Murty *et al*, 1995).

O mecanismo de degradação polimérica, na presença de catalisadores ácidos, segue um mecanismo de reação *cracking* semelhante ao dos hidrocarbonetos. A interação de hidrocarbonetos com um sítio ácido do catalisador, produz iões positivos, designados iões carbénio, figura 4.1. Estes iões são importantes intermediários de reação em processos de *cracking* e isomerização (Bhutani, 2007).

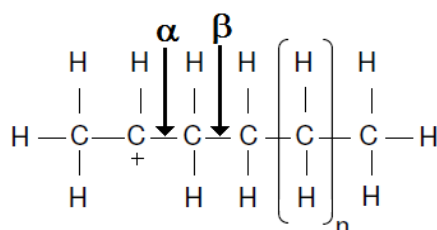


Figura 4.1 - Estrutura de um ião carbénio formado a partir de uma parafina (adaptado de Bhutani, 2007)

Quando ocorre uma reação de *cracking*, o ião carbénio sofre cisão, ou *cracking* na posição β , formando uma olefina α e um novo ião carbénio. Este novo ião irá continuar a reagir até que colide com outro ião carbénio. Quando se der esta colisão, as reações desses dois iões específicos terminarão, mas a parafina resultante, formada pela colisão dos dois referidos iões, estará disponível para sofrer reações de *cracking* mais uma vez (Bhutani, 2007).

Os quatro mecanismos propostos, permitindo uma explicação para o mecanismo de degradação polimérica, consistem em:

- Cisão no final da cadeia polimérica ou descompactação (*unzipping*). As reações de *cracking* do polímero são mais comuns e mais extensas no fim da cadeia polimérica, que no centro da mesma. Assim, a reação de *cracking* é dirigida primeiramente ao final da cadeia polimérica, e posteriormente e sucessivamente ocorre ao longo do comprimento do polímero. A descompactação resulta na produção do monómero (Ramdoss e Tarrer, 1998; Ofoma, 2006);
- Cisão aleatória da cadeia polimérica. Dá-se a fragmentação aleatória da cadeia polimérica ao longo do comprimento da mesma, resultando na formação de monómeros e oligómeros;
- Remoção de cadeia. Ocorrem reações paralelas envolvendo a substituição na cadeia polimérica;
- Ligação-cruzada ou reticulação. Duas cadeias poliméricas removidas da cadeia primária podem formar uma ligação resultando numa molécula de massa molecular mais elevada (Ofoma, 2006).

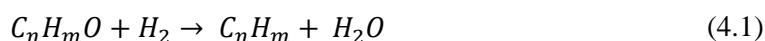
São usados vários tipos de reatores neste processo como autoclaves (reatores descontínuos), de leito fixo e de leito fluidizado (reator contínuo). Com reatores descontínuos, predominam reações de *cracking* secundárias, obtendo-se uma ampla gama de produtos incluindo aromáticos, coque e hidrocarbonetos saturados. Reatores de leito fixo têm propensão a bloquearem-se devido à natureza viscosa do polímero fundido, o que apresenta problemas quando operado a grande escala. A utilização de leito fluidizado, com areia como agente de fluidização, requer temperaturas mais elevadas produzindo produtos numa ampla gama (Garforth *et al*, 2005).

Outro fator importante a ter em conta, nas condições de reação no processo de hidrogenação, é a pressão utilizada. A elevada pressão de H_2 contribui para uma elevada solubilidade de H_2 na MP e assim, uma elevada disponibilidade de hidrogénio junto do catalisador. Como resultado, a velocidade da reação aumenta e os problemas relacionados com a formação de coque durante a reação são atenuados (Pawelec e Fierro, 2015). Quanto maior a pressão de H_2 menor será a viscosidade do produto líquido resultante (*hydrocracking* de plásticos), o que será indicativo também de uma qualidade superior do produto (Murty *et al*, 1995).

4.1.2 Hidrogenação de Biomassa

Os componentes dominantes na constituição da biomassa lignocelulósica consistem em hidratos de carbono ricos em oxigénio, com concentrações entre 35-50 % (m/m). Os biopolímeros presentes na biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina), formam um composto tridimensional com uma estrutura muito complexa, insolúvel em água e resistente a ataques externos, tornando esta MP difícil de processar (Pawelec e Fierro, 2015; Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012). O objetivo principal em converter esta biomassa em hidrocarbonetos de combustíveis de transporte, ou produtos químicos valiosos, consiste na remoção do oxigénio, combinando com a simultânea formação de novas ligações C-C, de modo a controlar o peso molecular dos hidrocarbonetos finais e requerendo uma quantidade mínima de H_2 de uma fonte externa (Alonso *et al*, 2010; Zhou *et al*, 2011).

Inicialmente era assumido que o hidrotratamento catalítico de compostos oxigenados consistia na hidredesoxigenação (HDO) da matéria-prima, descrita pela equação geral 4.1:



Sendo que C_nH_m refere-se a um hidrocarboneto geral. A reação é exotérmica e a formação de água leva a uma separação de fase numa camada orgânica (bio-óleo) e aquosa na fração líquida obtida pela reação (Pawelec e Fierro, 2015). No processo catalítico, a presença de água pode causar a desativação do catalisador, tornando a reação incompleta (Knothe, 2010).

No entanto, o processo de hidrogenação envolve várias reações, nomeadamente de *cracking*, *hydrocracking*, descarbonização, descarboxilação, hidrodesoxigenação, hidrogenação, bem como reações de repolimerização e metanização. Algumas das reações mencionadas estão apresentadas na figura 4.2:

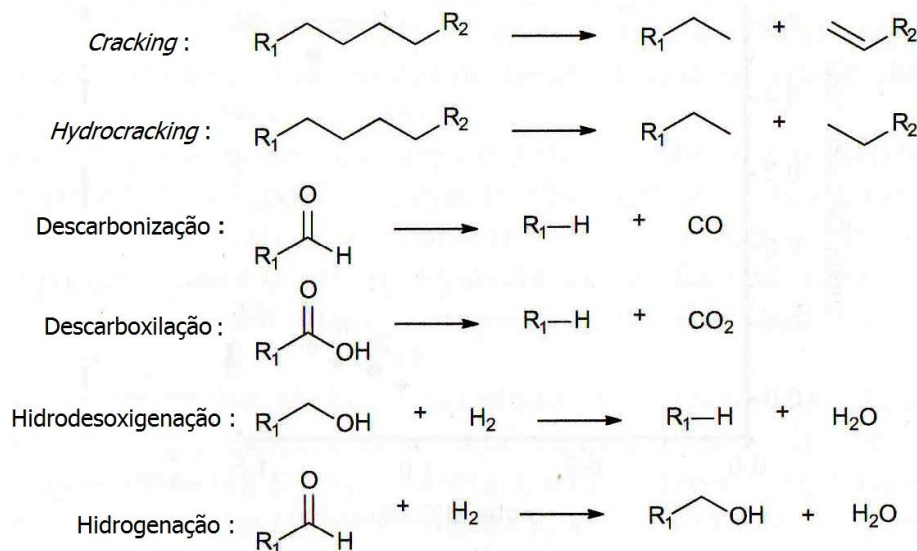


Figura 4.2 - Exemplos de algumas reações que ocorrem no processo de hidrogenação de biomassa (adaptado de Ardiyanti et al, 2015)

As reações de descarboxilação e descarbonização são as mais comuns na diminuição da razão O/C nos compostos oxigenados, mas estas reações, somente, não são suficientes. Para uma maior remoção de oxigénio, o hidrogénio é usualmente necessário como um agente de redução, a fim de converter moléculas biogénicas em compostos mais desejáveis, menos oxigenados. Consequentemente, a fim de aumentar a razão H/C, o H_2 é necessário nas reações de hidrogenação e de hidrogenólise, que são de particular importância em biorefinarias para valorização da biomassa (Schüth, 2015; Li *et al*, 2015).

A hidrogenação é aplicada a moléculas biogénicas de forma a saturar ligações $C=C$ e $C=O$. A hidrogenólise refere-se a uma transformação química geral, na qual as ligações glucosídicas carbono-oxigénio ($C-O$ e $C=O$) da celulose e hemicelulose e as ligações aromáticas carbono-oxigénio ($C-O$) da lignina são quebradas pela adição de átomos de hidrogénio (Li *et al*, 2015; Zhou *et al*, 2011).

A hidrogenólise catalítica e subsequente HDO da lignina produz geralmente uma mistura de gases, sólidos e produtos líquidos constituídos por fenóis, aromáticos, cicloalcanos, etc. O objetivo do processo é a conversão deste biopolímero em hidrocarbonetos alifáticos/aromáticos para utilização como combustível ou produção de produtos químicos (Kobayashi *et al*, 2015).

Durante o processo de acoplamento de açúcares (de cadeia C3-C6), e de modo a serem formados hidrocarbonetos maiores, ocorre a formação de intermediários reativos contendo grupos funcionais, como alcóois, olefinas, etc, que permitem formar novas ligações C-C. Assim, na produção de alcanos líquidos dá-se a hidrogenação de grandes espécies funcionais como cetonas, alcenos ou combinações destes, requerendo 2 moles de H_2 para quebra de cada grupo $C=O$ e 1 mole de H_2 para cada ligação C-C (Alonso *et al*, 2010). A valorização da biomassa, em compostos mais desejáveis, requer, portanto,

quantidades substanciais de hidrogénio devido à quantidade de oxigénio presente nas moléculas biogénicas (Schüth, 2015).

A produção de combustíveis líquidos e produtos químicos, através da hidrogenação da biomassa como uma abordagem viável, tem vindo a ser demonstrada através de vários estudos. Nos últimos anos, a investigação é focada, principalmente, no melhoramento de rendimentos de hidrocarbonetos, através da modificação do catalisador, melhoria das condições do processo, bem como a utilização de diferentes MP (Hausoul *et al*, 2015).

O hidroprocessamento da Biomassa é conduzido a temperaturas e pressões de H_2 elevadas (~52-300°C e 0,1-20MPa), na presença de um catalisador heterógeno, não só de modo a minimizar custos de operação (já que permite temperaturas de operação mais baixas), mas também de modo a permitir a remoção de heteroátomos. As reações consistem na eliminação de oxigénio em água, eliminação de azoto em amónia e hidrogenação-*hydrocracking* de moléculas grandes levando à produção de hidrocarbonetos na gama de combustíveis de transporte (gasóleo, jet-fuel, etc). As primeiras condições de operação e catalisadores usados (p.ex. CoMoS, NiMoS) foram semelhantes aos usados nos processos de hidrotratamento utilizados em refinarias de petróleo. Os compostos oxigenados residuais no produto obtido, são função da severidade das reações de HDO (i.e. temperatura, pressão de H_2 e tempo de reação) (Pawelec e Fierro, 2015; Kennema e Theyssen, 2015; Hughes *et al*, 2013).

A temperatura de reação influencia na extensão das reações de descarboxilação e decarbonização, uma vez que quando esta aumenta, também a quantidade de CO e CO_2 produzidos aumentam no produto final. A formação destes dois compostos traduz-se na perda de átomos de carbono, traduzindo-se numa quantidade menor de hidrocarbonetos produzidos. As reações de HDO são favorecidas por valores de pressão de H_2 mais elevados resultando, consequentemente, na formação de H_2O (Krár *et al*, 2010; Barradas, 2013). A reação de *cracking* é igualmente favorecida com o aumento de temperatura na reação, uma vez que se trata de uma reação endotérmica, onde moléculas maiores dão lugar a moléculas mais pequenas, e a energia necessária para que a quebra de ligação C-C ocorra é elevada (Barradas, 2013).

Contudo, na valorização da biomassa, é desejável minimizar a quantidade de H_2 requerida neste processo para a produção de biocombustíveis líquidos, devido ao seu custo, e especialmente se o hidrogénio utilizado é produzido a partir de combustíveis fósseis (Alonso *et al*, 2010). Neste sentido, usualmente, a fase inicial de conversão de biomassa em combustíveis/químicos, ocorre com a formação de uma plataforma química, que pode ser obtida por várias vias tais como pirólise, gasificação, liquefação e hidrólise catalítica sem a utilização do H_2 e na qual ocorre uma remoção parcial de oxigénio da MP. O hidrogénio torna-se necessário na segunda fase de produção de biocombustíveis (ricos em H/C) e produtos químicos, já que os primeiros processos, nomeadamente a pirólise, não implicam transformações químicas profundas na MP lignocelulósica. Nesta segunda fase, ocorre a restante remoção do oxigénio (desoxigenação) dos compostos produzidos anteriormente, (que são maioritariamente compostos oxigenados com composição semelhante à biomassa em si), com a formação simultânea de ligações C-C. Assim, tal como as matérias-primas petrolíferas são refinadas de modo a ajustar a sua composição para a composição de combustíveis convencionais, os bio-óleos têm de ser quimicamente transformados de modo a que lhes sejam conferidas características de combustíveis convencionais como densidade energética e poder calorífico elevados, volatilidade, estabilidade térmica elevada e baixa viscosidade (Alonso *et al*, 2010; Zhou *et al*, 2011; Serrano-Ruiz e Dumesic, 2012).

Para além do uso do método de hidrogenação de celulose para produção de combustíveis líquidos, este método é usado também para a conversão da celulose em polióis (como por exemplo o sorbitol, xilitol,

glicerol etc) produzidos em grande escala para o fabrico de polímeros, anticongelantes, cosméticos e aditivos alimentares (Hausoul *et al*, 2015).

Na figura 4.3, apresentam-se alguns dos potenciais produtos químicos e combustíveis produzidos a partir da conversão catalítica da celulose. A Rota A reporta-se à conversão químico-catalítica da celulose, através da glucose, produzida através da hidrólise da biomassa lignocelulósica, seguida de um segundo processo catalítico. A Rota B reporta-se à conversão da celulose num único processo catalítico (i.e liquefação, gasificação, pirólise e/ou hidrogenação) na presença de um catalisador multifuncional (Zhou *et al*, 2011).

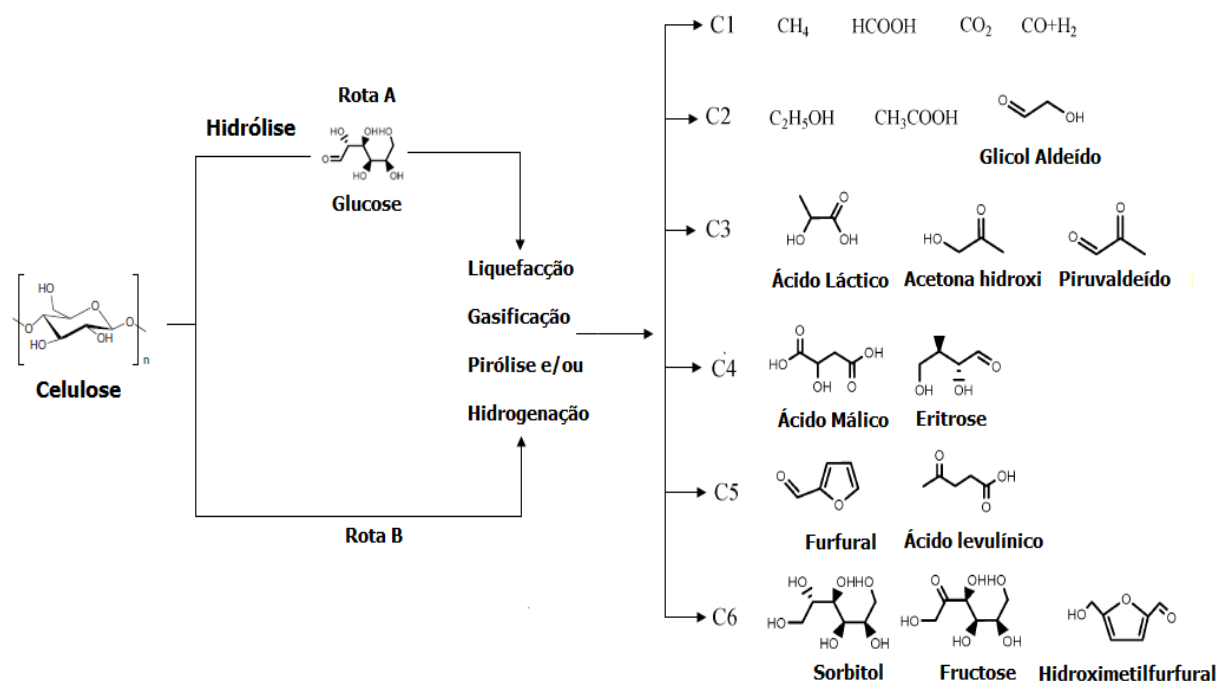


Figura 4.3 - Alguns potenciais químicos e combustíveis produzidos a partir da conversão catalítica da celulose (adaptado de Zhou *et al*, 2011)

A hidrogenação da biomassa ocorre usualmente em reatores descontínuos (autoclaves) e reatores contínuos (leito fixo). Uma das principais vantagens na utilização de reatores descontínuos é a mistura mais eficiente e a possibilidade de se utilizarem partículas de catalisadores menores do que as usadas em reatores contínuos (Kilpiö *et al*, 2015). No entanto, o contacto entre a MP e o hidrogénio, nestes reatores, é feito com auxílio de um agitador, que em contacto com o catalisador pode promover uma diminuição na sua atividade ou mesmo a sua desativação. Reatores de leito fixo permitem a separação dos produtos e do catalisador e requerem tempos de reação menores, comparando com os reatores descontínuos, evitando a degradação do catalisador (Barradas, 2013).

4.2 Hidrogenação catalítica

Um catalisador define-se, habitualmente, como uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser consumido por esta. Poder-se-ia considerar que esta substância mantivesse indefinidamente as mesmas propriedades catalíticas, durante a reação, mas tal não se verifica uma vez que o catalisador sofre modificações químicas e físicas, que influenciam e alteram a sua atividade e seletividade (Guisnet *et al*, 2008).

A hidrogenação consiste num processo onde usualmente é empregue um catalisador, embora alguns processos de hidrogenação não-catalítica tenham sido reportados (Aguado e Serrano, 1999). No geral o *hydrocracking* catalítico melhora a conversão de polímeros em hidrocarbonetos, comparando com

reações de *hydrocracking* não-catalíticas (Kunwar *et al*, 2015). Para que a reação dos compostos com o gás H_2 ocorra, deve realizar-se na presença de certos catalisadores (metálicos), que promovam as reações de adição de hidrogénio, caso contrário, a hidrogenação praticamente não ocorre, nem a temperaturas elevadas, já que a energia de ativação é elevada (Jaramillo, 2001; Aguado e Serrano, 1999). A função do catalisador é a de permitir que o H_2 gasoso reaja com a matéria-prima, de modo a que este se possa adicionar à sua estrutura molecular. O objetivo do catalisador é também de permitir que esta reação ocorra tão celeremente quanto possível. O catalisador baixa notavelmente a energia de ativação permitindo que a reação ocorra suavemente (Barcza; Jaramillo, 2001). O catalisador permite controlo não só do rendimento do produto, e na seletividade do mesmo, como contribui para uma significativa diminuição na temperatura de reação, comparando com processos não-catalíticos (*cracking* térmico) (Uçar *et al*, 2002).

Vários catalisadores, habitualmente utilizados nas reações de *hydrocracking* de refinaria de petróleo, têm sido avaliados, na revalorização de resíduos (plásticos e biomassa) e incluem metais de transição (p.ex Pt, Ni, Mo, Fe) suportados em sólidos ácidos (alumina, sílica-alumina amorfa, zeólitos e zircónia sulfurada) (S. Kumar *et al*, 2010; Pawelec e Fierro, 2015).

A reação de hidrogenação ocorre na superfície do catalisador e é essencial que este apresente uma ampla superfície de contacto, já que a velocidade da reação é dependente dos sítios ativos na sua superfície. Embora o mecanismo preciso do processo de hidrogenação não se conheça bem, acredita-se, através de resultados experimentais, que as moléculas de H_2 sejam adsorvidas na superfície do catalisador (metálico), dando-se a dissociação da molécula nos iões H^+ e a ativação dos mesmos. Seguidamente, durante a reação, dá-se também a adsorção de compostos (de ligação dupla, tripla) na superfície do catalisador, o que permitirá a ativação dos mesmos e a sua hidrogenação (Rowlands, 2002; Jaramillo, 2001).

A degradação dos compostos pode envolver mecanismos de reação diferentes, dependendo do catalisador presente. Na presença de catalisadores sólidos ácidos (como o ZSM-5) procede um mecanismo de ião carbénio, enquanto que no carvão ativado (suporte não ácido de alguns metais) os hidrocarbonetos são quebrados por um mecanismo de formação de radicais (Uçar *et al*, 2002). No *hydrocracking* catalítico de plásticos, a distribuição de produtos depende não só do catalisador, mas também do tipo de polímero e das condições de reação, já que estas influenciam a atividade deste (temperatura, tempo de reação, pressão) (Uçar *et al*, 2002; Ramdoss e Terrer, 1998).

Outro fator a ter em conta em reações catalíticas e na conversão total da MP, durante o processo, é a quantidade de catalisador utilizado, ou seja, a razão de catalisador/MP, já que quantidades pequenas de catalisador poderão não permitir uma conversão total (Ding *et al*, 1997).

O formato das partículas dos catalisadores bifuncionais é igualmente importante, já que se apresentarem um diâmetro muito elevado, a sua região central fica subutilizada. No entanto, partículas com um diâmetro muito pequeno apresentam uma maior probabilidade de fragmentação e por isso diâmetros menores que 0,8mm não são recomendados. Apresentam-se com vários formatos possíveis: esferas, pellets, cilindros, bilobular, trilobular e tetralobular (Guisnet *et al*, 2008).

Seguidamente, será apresentada uma revisão bibliográfica dos catalisadores utilizados no presente estudo.

4.2.1 ZSM-5

Os zeólitos consistem em aluminossilicatos cristalinos, apresentando poros de dimensões moleculares e capacidade de permuta iónica. A sua estrutura é constituída pela interconexão de unidades

tetraédricas rígidas de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} formando canais e cavidades, regulares e uniformes, de diferentes geometrias (Ofoma, 2006; Mota e Rosenbach Jr., 2011; Foletto *et al*, 2000; Sriningsih *et al*, 2014).

Atuam como “peneiros moleculares” combinando acidez, seletividade, área de superfície e estabilidade térmica elevadas para catalisar uma variedade de reações em hidrocarbonetos, incluindo reações de *cracking* de poliolefinas (Ofoma, 2006; Sriningsih *et al*, 2014).

Estes catalisadores favorecem as reações de transferência de hidrogénio devido à presença de sítios ácidos (sítios ativos), provocados por um desequilíbrio de carga entre os átomos de silício e alumínio na estrutura cristalina, fazendo com que o zeólito tenha um equilíbrio global de carga de -1. A força ácida dos sólidos ácidos é caracterizada pelos sítios ácidos de Bronsted e Lewis. A maioria destes sítios estão localizados dentro dos poros do zeólito. É a presença destes sítios ácidos, principalmente de Bronsted, que suporta e favorece as reações de *cracking* de compostos olefínicos. A reatividade e a seletividade destes sólidos, como catalisadores, são determinadas pela elevada densidade do número de sítios ativos (Patni *et al*, 2013; Ofoma, 2006).

Além da elevada acidez, a química das reações catalisadas por zeólitos é significativamente influenciada pela dimensão do poro, que tipicamente se encontra entre 4-13 Å. Assim, a principal característica, na avaliação do nível de *cracking* de poliolefinas, sobre estes catalisadores, é a microporosidade que apresentam. Este tipo de estrutura microporosa faz com que os zeólitos apresentem uma superfície interna mais extensa em relação à sua superfície externa (Patni *et al*, 2013; Ofoma, 2006; Foletto *et al*, 2000).

Os produtos de reação são influenciados pela seletividade do zeólito. A atividade dos zeólitos na degradação polimérica varia com as suas características (estrutura e composição) (Uçar *et al*, 2002; Ofoma, 2006).

A quebra de macromoléculas olefínicas e poliméricas (plásticos) ocorre primeiramente na superfície destes catalisadores, formando moléculas mais pequenas que possam posteriormente penetrar na estrutura porosa do zeólito para sofrer mais reações adicionais de *cracking* e seletividade. A difusão destas moléculas quebradas dentro do zeólito é extremamente influenciada pela dimensão do poro, dependendo também da configuração do mesmo e dos canais, já que o tamanho dos canais internos e o tamanho dos hidrocarbonetos é semelhante. Com zeólitos esta fragmentação molecular evolui para moléculas pequenas, o que aumenta a produção e o rendimento de hidrocarbonetos gasosos, que pode ser atribuído a uma natureza “*over-cracking*” nestes sólidos ácidos microporosos. Além de favorecerem o rendimento da fração gasosa e de hidrocarbonetos alifáticos leves, favorecem também a produção de aromáticos. Pensa-se que isto se deva a reações de ciclização promovidas pelos sítios ácidos e/ou tempos de residência longos das moléculas no interior da estrutura porosa do catalisador (Sriningsih *et al*, 2014; Ofoma, 2006; Liu *et al*, 1996).

Zeólitos com poros de dimensões pequenas como o Zeólito A (~4 Å) permitem que pequenas moléculas como olefinas e alcóois, entrem na sua estrutura. Por outro lado, zeólitos com poros de dimensões maiores como zeólitos-Y (~7.4 Å) e modernite (~6.7 Å) tendem a permitir que moléculas de dimensões maiores atravessem os seus poros (Ofoma, 2006).

São catalisadores amplamente usados em refinarias de petróleo, já que as suas estruturas porosas permitem a seletividade de compostos em reações petroquímicas (Garforth *et al*, 2005).

O zeólito ZSM-5, *Zeolite Socony Mobil-5* ou MFI, (sendo o nº 5, referente à abertura dos poros do zeólito, em Ångstrom), caracteriza-se por conter um elevado teor em silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$) e possuir poros

intermédios, com abertura de 10 átomos de oxigénio. Apresenta, igualmente, dois tipos de canais interligados, de diâmetros semelhantes: canais lineares de $0,53 \times 0,56 \text{ \AA}$ e canais sinusoidais de $0,51 \times 0,57 \text{ \AA}$, figura 4.4. Estes canais permitem a difusão nas três direcções de moléculas pouco volumosas, como por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos ou hidrocarbonetos benzénicos (Guisnet *et al*, 2008; Foletto *et al*, 2000). A elevada atividade catalítica de ZSM-5 é atribuída aos fortes sítios ácidos Bronsted que estão diretamente relacionados com a presença de Al na estrutura do catalisador (uma concentração mais elevada de Al apresenta um crescente número de sítios ácidos) (Ofoma, 2006).

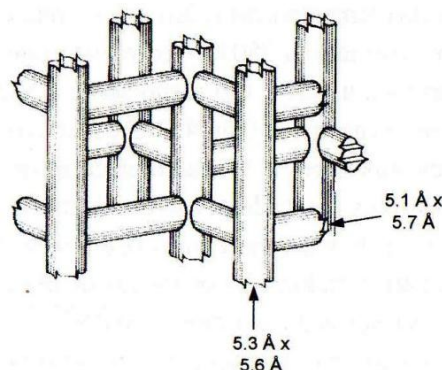


Figura 4.4 - Estrutura do zeólito ZSM-5 (Guisnet *et al*, 2008)

A quebra de ligações C-C nos sítios ácidos de ZSM-5, na degradação polimérica, segue um mecanismo de ião carbénio. Os produtos da reação são amplamente determinados pela química deste ião (isomerização, cisão de cadeia, transferência de H, oligomerização, etc) que é influenciado pela força dos sítios ácidos, densidade e distribuição dos mesmos. O ZSM-5 é extremamente ativo na quebra de ligações C-C para formar produtos gasosos, preferencialmente, e consequentemente o rendimento líquido, com este catalisador, é reportado usualmente como inferior, sendo referido que a utilização deste catalisador implica uma maior produção de produto gasoso face a outros catalisadores (outros catalisadores porosos, CoAc e sílica-alumina comercial) (Uçar *et al*, 2002; Ofoma, 2006; Trisunaryanti *et al*, 2013).

Vários estudos têm sido feitos visando a influência destes catalisadores no processo de degradação polimérica, quer em processos de pirólise, quer em hidrogenação catalítica (Ofoma, 2006; Aguado e Serrano, 1999; Uçar *et al*, 2002). Foi observado que catalisadores com fortes sítios ácidos, tais como os zeólitos ZSM-5, aceleraram a degradação de polímeros como PP e PE em gases o que resultou em rendimento de produto líquido menor. No *hydrocracking* de PE, utilizando ZSM-5, foi observado que não existe correlação direta entre a acidez total do catalisador e a produção de óleo. O rendimento da fração líquida da degradação de PE pode ser correlacionada com a concentração de acidez de Bronsted no catalisador e não com a acidez total (Uçar *et al*, 2002).

Tem sido referido que a utilização de zeólitos (em particular o ZSM-5) permite a conversão eficaz de poliolefinas em combustível líquido, produzindo frações mais leves comparando com processos de *cracking* térmico (Al-Salem *et al*, 2009). No processo de termólise de PEBD, na presença de ZSM-5, produziram-se hidrocarbonetos na gama da gasolina, no entanto, contendo mais aromáticos. Num estudo visando a degradação de PP, PEAD e PEBD, na presença de um zeólito, foi observado que a degradação catalítica de PEAD permitiu uma maior seletividade de compostos, especialmente C5-C12, em cerca de 70 % (m/m), enquanto que no *cracking* térmico de PEBD e PP, a seletividade na gama da gasolina é mais reduzida, cerca de 64 % (m/m). Uma maior proporção de produtos mais leves, C1-C4, foi também obtida na presença do referido catalisador (Uçar *et al*, 2002).

Num estudo, realizado por *Taghieri* e colaboradores, foi reportado que o ZSM-5 é mais ativo a temperaturas elevadas (420-430°C) na liquefação de plásticos (a 56 bar, TR=60' e T=420-450°C) que outros catalisadores metálicos, à base de Fe, concluindo-se que catalisadores ácidos de *cracking* são muito úteis na liquefação direta de plásticos. Numa segunda investigação, concluiu-se que pressões baixas de H₂ (15 bar, frio) permitiram obter excelentes rendimentos e que a atividade de catalisadores sólidos ácidos era mais baixa a temperaturas mais elevadas (445-460°C) (Ramdoss e Tarrer, 1998).

Num estudo de *hydrocracking* de PE, foi reportado que o catalisador ZSM-5 produziu mais hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que catalisadores híbridos (especialmente os carregados de Ni) apresentaram uma atividade de hidroisomerização superior (Uçar *et al*, 2002). O ZSM-5 é eficaz no *hydrocracking* de PEAD e de outros resíduos plásticos, embora a qualidade dos produtos líquidos seja consideravelmente inferior em comparação à gasolina comercializada, possivelmente porque lhe falta uma função de hidrogenação eficaz (Ding *et al*, 1997). Um resultado interessante reportado pelos autores, foi observar que a aparência dos produtos líquidos obtidos nos ensaios com catalisadores híbridos eram claros e brancos, ou de um amarelo claro, com um odor semelhante ao da gasolina, enquanto que os líquidos produzidos por *cracking* térmico, e na presença de ZSM-5, eram castanho-avermelhados com um odor estranho e forte (Uçar *et al*, 2002).

4.2.2 Catalisador FCC

No cerne do processo de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), empregue nas refinarias de petróleo, encontram-se os próprios catalisadores de FCC, utilizados a uma escala industrial. O desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis foi paralelo ao próprio desenvolvimento da tecnologia de FCC (Hudec, 2011; Ofoma, 2006).

O catalisador de FCC consiste num complexo sistema que se apresenta sob a forma de microesferas, com um tamanho médio de partícula da ordem de 60 µm. Os principais constituintes destes catalisadores são o zeólito Y (faujasite), uma matriz ativa ácida não zeolítica (alumina), uma matriz inerte (caulino) e um sistema ligante (gel de sílica-alumina). A estrutura porosa do zeólito Y compreende supercavidades de 13 Å de diâmetro, ligadas a quatro outras supercavidades por “janelas” circulares de 7,4 Å de diâmetro, figura 4.5. Moléculas mais volumosas que não penetrem nos poros deste zeólito são convertidas nos centros ácidos externos do zeólito, ou nos centros ácidos presentes na matriz ativa, o que permite a posterior difusão destas moléculas para o interior do zeólito (Guisnet *et al*, 2008; Ofoma, 2006). Apresenta-se como um pó fino e poroso ou em pellets (Munõz, 2008; Ofoma, 2006).

Os zeólitos são a principal fonte de atividade deste catalisador e foi a inclusão deste zeólito-Y, à composição inicialmente usada neste catalisador, há mais de 40 anos, que permitiu melhores rendimentos deste processo na gama da gasolina e com melhor qualidade, já que a componente ácida dos catalisadores de *cracking* é extremamente importante (Muñoz, 2008; Hudec, 2011). O zeólito-Y apresenta uma elevada estabilidade térmica, bem como uma elevada seletividade de produtos (Ofoma, 2006). A faujasite encontra-se na natureza, mas devido à sua escassez, é sintetizada comercialmente. Por vezes este catalisador apresenta outros zeólitos como aditivos, como o caso do zeólito ZSM-5 (Munõz, 2008).

Foi observado que os produtos obtidos em reações de *cracking* catalítico de plásticos, na presença de catalisador FCC, encontram-se mais na gama da gasolina comparando com ensaios na presença de ZSM-5 (Ofoma, 2006). Os catalisadores de FCC apresentaram-se como uma opção melhor na degradação catalítica de PP já que dão uma boa seletividade de produtos e são mais económicos (Uçar *et al*, 2002).

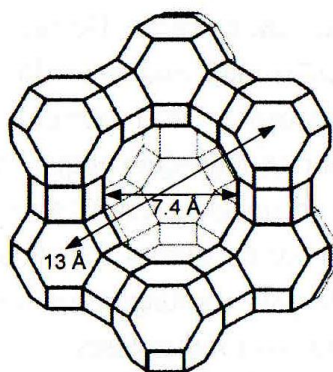


Figura 4.5 - Estrutura do Zeólito-Y/ Faujasite (Guisnet et al, 2008)

4.2.3 CoMo/Al₂O₃

Catalisadores de *hydrocracking* são catalisadores bifuncionais, apresentando função de hidrogenação-desidrogenação e função de *cracking*. A função de *cracking* é dada pelo suporte ácido, enquanto que a função de hidrogenação-desidrogenação é fornecida pelo metal (Ahmed e Shalabi; Uçar *et al*, 2002; Sriningsih *et al*, 2014; Hernandez-Martinez *et al*).

Nestes catalisadores a reação de *hydrocracking* inicia-se, primeiramente, com a adsorção dos compostos no sítio metálico dos mesmos. Posteriormente, ocorre a formação de olefinas reativas intermédias e/ou ciclo-olefinas pela desidrogenação. Seguidamente, dá-se a desadsorção dos compostos do sítio metálico e a difusão dos mesmos para o sítio ácido do catalisador, no qual se dão reações de isomerização e/ou *cracking* para formar olefinas através da formação do intermediário ião carbénio. Dá-se a desadsorção das olefinas no sítio ácido e a difusão para o sítio metálico para que ocorra a reação de hidrogenação (saturação) da olefina com o H₂. Por último, dá-se a desadsorção do composto resultante (Mohan; Ahmed e Shalabi; Uçar *et al*, 2002). O equilíbrio entre as duas funções, ácida e metálica, é fundamental na performance do catalisador para aplicação em reações de *hydrocracking* (Ahmed e Shalabi; Hernandez-Martinez *et al*).

O suporte ácido destes catalisadores consiste em materiais com área de superfície específica elevada, e pode consistir em óxidos amorfos, p.ex. sílica-alumina (SiO₂-Al₂O₃), zeólitos cristalinos (principalmente zeólito-Y) mais um ligante, p.ex. alumina (Al₂O₃), ou uma mistura de zeólito cristalino e óxidos amorfos. Os metais que fornecem a função de hidrogenação-desidrogenação podem ser metais nobres, como o paládio (Pd) e platina (Pt), ou metais não-nobres, que podem ser previamente sulfurados, do grupo 6, p.ex. molibdénio (Mo), tungsténio (W) e do grupo 9, cobalto (Co) e níquel (Ni). A função de hidrogenação-desidrogenação do catalisador também pode consistir em sulfuretos bimetalicos como CoMoS, NiMoS e NiWS, já que há uma importante sinergia entre os sulfuretos metálicos dos dois grupos. A atividade de um catalisador contendo dois metais mostrou-se mais elevada que a atividade de cada um individualmente (Ahmed e Shalabi; Hernandez-Martinez *et al*; Venkatesh *et al*, 1996; Guisnet *et al*, 2008; Gomes *et al*, 2015). Estes materiais são similares aos utilizados no *cracking* catalítico e no *reforming* de plásticos, embora a incorporação de metais, óxidos de metais ou metais sulfurados lhes dêem a atividade de hidrogenação/desidrogenação, e por isso são preferidos em reações catalíticas visando a valorização de resíduos plásticos (Aguado e Serrano, 1999). Os metais têm a função de catalisar a hidrogenação da matéria-prima, tornando-a mais reativa para a quebra de ligações e para a remoção de heteroátomos, bem como a redução da formação de coque (Ahmed e Shalabi).

É referido que a utilização de catalisadores de *hydrocracking* permite frações na gama da gasolina, para o *hydrocracking* de PE, mas há ainda pouca informação relativamente ao efeito dos metais e

catalisadores, áreas de superfície do mesmo, razão Si/Al ou sensibilidade à desativação (S. Kumar *et al*, 2010; Garforth *et al*, 2005).

O CoMoS/Al₂O₃, (CoMo sulfurado e suportado em alumina), é um dos catalisadores bifuncionais industrialmente mais utilizados em processos de hidrotratamento/hidroprocessamento e hidrodessulfurização, a par com NiMoS/Al₂O₃. A figura 4.6, apresenta um modelo deste catalisador no qual se observa que o Co se encontra presente em três fases distintas: (1) Nanopartículas ativas de CoMoS; (2) Sulfureto de Cobalto termodinamicamente estável (Co₉S₈); (3) Cobalto dissolvido no suporte Al₂O₃. Apenas as nanopartículas de CoMoS são cataliticamente ativas, estando a atividade catalítica correlacionada com a concentração de centros Co-Mo-S nas extremidades (Pawelec e Fierro, 2015; Guisnet *et al*, 2008). A fase ativa pode apresentar-se em vários suportes, seja em zeólitos (naturais ou sintetizados), sílica-alumina ou alumina (Sriningsih *et al*, 2014; Guisnet *et al*, 2008). É um catalisador principalmente utilizado em processos de hidrodessulfurização (HDS), na refinação de petróleo, e apresenta também uma boa atividade em reações de HDO de várias matérias-primas de biomassa, como óleos vegetais e matérias lignocelulósicas. Foram reportados níveis de desoxigenação até 100% com este catalisador (Guisnet *et al*, 2008; Pawelec e Fierro, 2015; Ardiyanti *et al*, 2015). Alguns dos principais fatores determinantes na atividade destes catalisadores são a dispersão adequada da fase ativa no suporte, a disponibilidade de hidrogénio ativado e dissociado na superfície do mesmo e o equilíbrio termodinâmico (Guisnet *et al*, 2008).

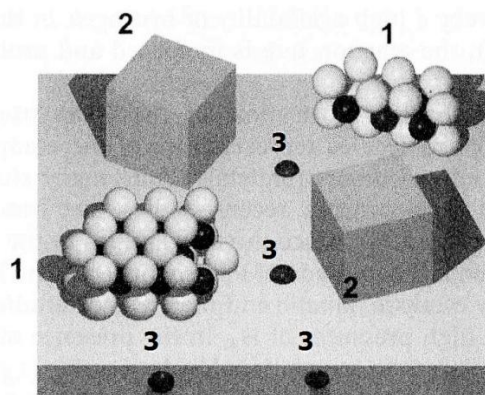


Figura 4.6 - Representação esquemática modelo do catalisador CoMoS/Al₂O₃ sob condições de reação (adaptado de Pawelec e Fierro, 2015)

O CoMo/Al₂O₃ potencia a formação de hidrocarbonetos saturados e de cadeia mais longa, uma vez que a atividade deste catalisador promove principalmente reações de hidrogenação e *cracking* suave (Barradas, 2013).

4.3 Estudos de hidrogenação

4.3.1 Hidrogenação de resíduos plásticos

A reutilização e valorização de resíduos plásticos tem vindo a ser alvo de diversos estudos, ao longo dos anos, recorrendo a vários métodos de conversão (Aguado e Serrano, 1999). No entanto, estudos de *hydrocracking* de plásticos têm sido limitados, até à data, e merecem uma investigação aprofundada, já que o processo é exotérmico (vantagem sobre a pirólise) e pode ser conduzido a temperaturas significativamente mais baixas, comparando com a degradação térmica e catalítica (Garforth *et al*, 2005).

Alka U. Zadgoanekar utilizou resíduos de PE para produção de combustíveis líquidos. Neste estudo as autoclaves foram pressurizadas inicialmente com H₂, com valores de pressão entre 20-50bar. Os

ensaios catalíticos recorreram a catalisadores de *hydrocracking* e decorreram sob as temperaturas 370°-430°C e tempo de reação de 0,5-2h, com valores de temperatura constante. No estudo sobre o efeito da temperatura nos rendimentos dos ensaios, constatou-se que a subida de temperatura aumentou o rendimento de produto gasoso, entre 10-20%, e o ensaio onde se obteve um maior rendimento de fração líquida foi o ensaio realizado a 390°C, com cerca de 77% de rendimento. Nos ensaios realizados com temperaturas superiores e inferior, os rendimentos de fração líquida ficaram entre 71-75%. O aumento da temperatura diminuiu a quantidade de resíduo sólido obtido, do qual se obtiveram rendimentos entre 2-12%, aproximadamente (Mohapatra e Sihgh, 2008).

Num estudo de *hydrocracking* de PE, realizado por Walendziewski e Steininger (2001), utilizando um catalisador de Pt, a temperaturas entre 370-450°C, observou-se uma seletividade de compostos gasosos na gama de C1-C6. Para o ensaio realizado a 400°C observaram-se as seguintes concentrações: 21,1 (%m/m) de metano, 21,2 (%m/m) de etano, 0,1 (%m/m) de etileno, 23,7 (%m/m) de compostos C3, 20,7 (%m/m) de compostos C4, 7,3 (%m/m) de compostos C5 e 3.8 (%m/m) de compostos C6 (S. Kumar *et al*, 2010).

Murty *et al* estudaram a liquefação de PEBD, a várias temperaturas e valores de pressão de hidrogénio, num reator descontínuo, usando tetralina como solvente. Aumentando a temperatura de 420°C para 440°C aumentou o rendimento de líquido produzido, de 10% para 59% (60min, 55bar de H₂) assim como a composição do produto mudou consideravelmente. Neste estudo, o aumento da pressão de H₂ diminuiu a viscosidade dos óleos ao aumentar a fração de compostos <C14, este aumento, no entanto, não afetou no rendimento líquido. Pode ser dito que 435°C é uma temperatura crítica na degradação de PEBD sem catalisador, na presença de hidrogénio (Uçar *et al*, 2002).

Ding *et al* estudaram o efeito de catalisadores bifuncionais no *hydrocracking* de PEAD. O estudo foi conduzido a 375°C, com pressão de H₂ de 69 bar, recorrendo a catalisadores bifuncionais de Ni e NiMo sulfatados, suportados numa mistura de ZSM-5 e sílica-alumina (NiMo/HSiAl e Ni/HSiAl). Nos ensaios não catalíticos observaram que não houve praticamente conversão da MP, enquanto que os dois catalisadores usados levaram a rendimentos totais entre 65-80%. Observaram também que o aumento de razão de catalisador/MP de 20% para 40% permitiu uma conversão quase total do PEAD (~99%) para os dois catalisadores. O rendimento líquido obtido com NiMo/HSiAl (~45%) foi ligeiramente superior ao obtido com Ni/HSiAl (~40%). O produto líquido obtido no ensaio com NiMo apresentou um teor de n-parafinas superior e um teor de aromáticos e olefinas inferior, comparando com o catalisador Ni, sugerindo que o primeiro apresentou uma atividade de hidrogenação superior. O produto gasoso obtido era composto por hidrocarbonetos de cadeia C1-C4, com maiores concentrações de C3 e C4. O produto líquido obtido consistiu, principalmente, em compostos de cadeia C5-C12 com pequenas concentrações de >C13 e compostos C3-C4. O produto líquido obtido apresentou melhor qualidade que gasolina *premium*, isto é, contendo mais isoparafinas e menos aromáticos.

Processos de conversão de plásticos em duas etapas têm sido igualmente desenvolvidos. Nesta abordagem, o processo de *hydrocracking* é aplicado no *upgrading* de óleos de degradação térmica de plásticos (Aguado e Serrano, 1999). Um estudo levado a cabo por Sriningsih *et al*, consistiu no *hydrocracking* de óleo de pirólise de PEBD a 350°C e a um tempo de reação de 1h, num reator contínuo. Foram utilizados vários catalisadores bifuncionais suportados em zeólito natural: Ni/Z, Ni-Mo/Z, Co/Z e CoMo/Z. A conversão de PEBD na presença de CoMo/Z produziu a maior seletividade de compostos na gama da gasolina (C5-C12), atingindo os 71,49% do total da fração líquida produzida nesta gama e 28,52% na gama do gasóleo (C13-C20). A conversão com este catalisador foi total, resultando em 83,71% de produto gasoso, 14,91% de produto líquido e 1,39% de fração sólida. O estudo cromatográfico revelou que a fração líquida obtida consistiu em hidrocarbonetos com cadeias

de átomos de C6 a C19, nomeadamente parafinas, olefinas e naftenos (ciclo-parafinas). O produto gasoso obtido consistiu em hidrocarbonetos de cadeia curta C1-C4. Foi observado que o aumento de temperatura de 350°C para 450°C resultou num aumento de conversão total de PEBD. Neste estudo foi também observado que a fração de líquido obtido, na gama da gasolina, aumentou com a acidez do catalisador, sendo que o CoMo/Z e Co/Z foram os catalisadores que apresentaram maior acidez.

4.3.2 Hidrogenação de biomassa e co-hidropirólise com resíduos de biomassa

Os primeiros registos sobre hidrogenólise de celulose remontam a 1925, quando foram realizados os primeiros estudos com o intuito de produzir combustíveis similares aos derivados do petróleo. Nestes estudos iniciais procedeu-se à destilação seca de matérias celulósicas, provenientes de madeiras, na presença e ausência de catalisadores metálicos, sob pressões de H₂ e temperaturas elevadas (Hausoul *et al*, 2015).

Num estudo de hidropirólise de madeira de pinheiro-americano (*pinus taeda*), realizado por Dayton *et al*, num reator de leito fluidizado durante 10 dias (21h), a 375°C e com uma pressão de hidrogénio de 20 bar, recorrendo a um catalisador de *hydrocracking*, o balanço mássico cumulativo foi de 83%. Do total produzido, 22% correspondeu a fração sólida, 8,7% a bio-crude, 25,2% a água e 26,8% a produto gasoso. O produto gasoso obtido era composto essencialmente por CO, CO₂, CH₄ e restantes hidrocarbonetos de cadeia C2-C6. A fração líquida era composta, principalmente, por hidrocarbonetos de cadeia C6-C15. Neste estudo, observou-se que a presença de catalisador bifuncional resultou num rendimento de gases superior, face ao ensaio de hidropirólise não-catalítico. Observou-se, igualmente, que a fração sólida obtida no ensaio catalítico diminuiu com o aumento de temperatura. No ensaio de hidropirólise, com catalisador de *cracking*, no mesmo estudo, observou-se um aumento de produção de CO e CO₂ face ao ensaio não-catalítico, indicando que as reações de descarbonização e descarboxilação foram mais intensas na presença do catalisador. Observou-se que na presença dos dois catalisadores, a quantidade de compostos oxigenados na fração líquida era muito inferior face aos ensaios não-catalíticos. O conteúdo de água na fração líquida foi também consideravelmente superior nos ensaios catalíticos. Na ausência de catalisador, o efeito da pressão de hidrogénio foi mínimo na distribuição de produto e na composição do bio-óleo. O aumento de pressão nos ensaios catalíticos implicou, igualmente, num aumento de rendimento líquido com menor produção de resíduo carbonoso.

É reportado que a adição de outras matérias-primas como papel, madeira e carvão a resíduos plásticos leva a uma diminuição da conversão total e do rendimento de produto líquido, devido à formação de resíduo carbonoso (Beyene, 2014). No entanto, a mistura de MPs lignocelulósicas a resíduos plásticos é considerada benéfica para o meio ambiente (Zhou *et al*, 2011) e há um aumento de qualidade do bio-óleo resultante, permitindo a utilização do produto líquido em motores diesel e de ignição comandada e a produção de químicos (Kuznetsov *et al*, 2009). A mistura de MPs resolve também inconvenientes na utilização de biomassa lignocelulósica, tal como a sazonalidade (Pinto *et al*, 2016).

Num estudo realizado por Kuznetsov *et al*, foi utilizada como MP uma mistura de madeira de pinho seca ($\leq 1\%$ de humidade e composta por 48,2% de celulose, 29,4% de lignina e 15,3% de hemicelulose) e PE num processo de co-hidropirólise a temperaturas entre 340-480°C e com pressão inicial de hidrogénio entre 30-50bar numa autoclave de 0.25 L. A duração do processo foi de 1h. Neste estudo foi observado, nos dois métodos de processamento da MP, co-pirólise e co-hidropirólise, que o grau de conversão aumentou com uma concentração maior de poliolefinas na mistura. O rendimento líquido máximo foi obtido com uma mistura de 20% de biomassa e 80% de PE. Tal foi igualmente observado no estudo de Pinto *et al* (2016) no qual se observou que o aumento de casca de arroz na mistura com PE, de 20% para 50%, levou a uma diminuição na conversão total de co-pirólise

em cerca de 20%. Assim, neste último estudo a concentração máxima de casca de arroz selecionada, nos métodos de co-processamento, foi também de 20%.

Tendo em conta os dois processos de produção de bio-líquidos, estudados por *Kuznetsov et al*, o método de co-hidropirólise da mistura resultou na maior conversão total e no aumento de rendimento de fração líquida leve, com ponto de ebulição $<180^{\circ}\text{C}$, comparando com a co-pirólise da mesma MP. Entre os vários ensaios realizados, a temperaturas entre $360\text{--}480^{\circ}\text{C}$, de co-pirólise e co-hidropirólise de madeira de pinho/PE, os ensaios realizados na presença de H_2 mostraram uma conversão cerca de 1,6-1,8 vezes superior, face aos ensaios de co-pirólise realizados numa atmosfera inerte. Nos ensaios de hidropirólise, a adição de um catalisador metálico (catalisador de hematite ativada) promoveu uma maior conversão da MP e o aumento de hidrocarbonetos leves na fração líquida obtida. Para os vários ensaios realizados, com este catalisador, a conversão máxima em produtos líquidos (cerca de 80%) ocorreu aos 390°C . No ensaio catalítico realizado a 430°C , o rendimento total de produto líquido foi de cerca de 63%. A maior formação de compostos leves na fração líquida justificou-se pela pressão de H_2 , que suprimiu a formação de resíduo carbonoso e facilitou o *cracking* térmico de compostos pesados na fração líquida. O produto líquido obtido apresentava, principalmente, n-parafinas de cadeia C7-C13 (cerca de 75%), alquilbenzenos e alquifuranos (cerca de 10%) e outros compostos não identificados (15%). Observou-se que a composição de líquidos pesados está dependente da razão de biomassa/plásticos. A adição de plásticos à biomassa lignocelulósica aumentou a concentração de compostos saturados e aromáticos leves. A fração líquida obtida apresentou uma fase aquosa.

No estudo de *Kuznetsov et al*, foi sugerido que a presença de hidrogénio promoveu a rutura de ligações C-O e C-C dos polímeros orgânicos a temperaturas e pressões elevadas. Os átomos de hidrogénio permitiram também a estabilização dos radicais resultantes da degradação térmica dos polímeros. Estes fatores justificaram o elevado grau da conversão e o aumento de rendimento de uma fração de líquido leve, no processo de co-hidropirólise da mistura, comparando com a co-pirólise numa atmosfera inerte. No estudo de *Pinto et al* (2016), foi igualmente verificado que a co-hidropirólise de PE/CA levou a um incremento na produção de hidrocarbonetos, face aos ensaios de co-pirólise, justificando-se pela presença de H_2 que permitiu a estabilização dos radicais formados. No processo de co-hidropirólise também se verificou um aumento de produção de CO e CO_2 , sugerindo que a presença de hidrogénio possa ter favorecido a remoção de oxigénio através de reações de descarboxilação e decarbonização. À semelhança do estudo anterior, neste último também se observou uma fase aquosa na fração líquida obtida.

Num estudo levado a cabo por *Zhang* e colaboradores, foi também usada como MP uma mistura de PEBD (proveniente de RSU) e celulose (em pó microcristalino). Neste estudo foi feito um primeiro co-processamento da MP através de co-pirólise, por microondas, e seguidamente foi realizado um segundo passo de hidrogenação do produto orgânico resultante da primeira etapa. O processo de hidrogenação foi realizado num reator descontínuo, a uma temperatura de reação de 200°C e tempo de residência de 2h. Foi utilizado um catalisador metálico (Raney Ni) e uma pressão inicial de hidrogénio de 34 bar. Neste estudo foi também observado que o rendimento líquido aumentou com uma maior concentração de PEBD na mistura, embora fosse mencionado que o desejável seria aumentar a razão de celulose/poliolefina uma vez que a biomassa lignocelulósica é mais abundante e mais barata. A razão de PEBD/celulose ideal foi de 0,75. O produto líquido obtido apresentou uma seletividade de compostos de cerca de ~90% de alcanos na gama do *jet fuel*.

Na figura 4.7 apresenta-se uma proposta das reações ocorridas na co-hidropirólise de mistura de biomassa lignocelulósica e de PE, para a produção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos na gama de combustíveis de transporte.

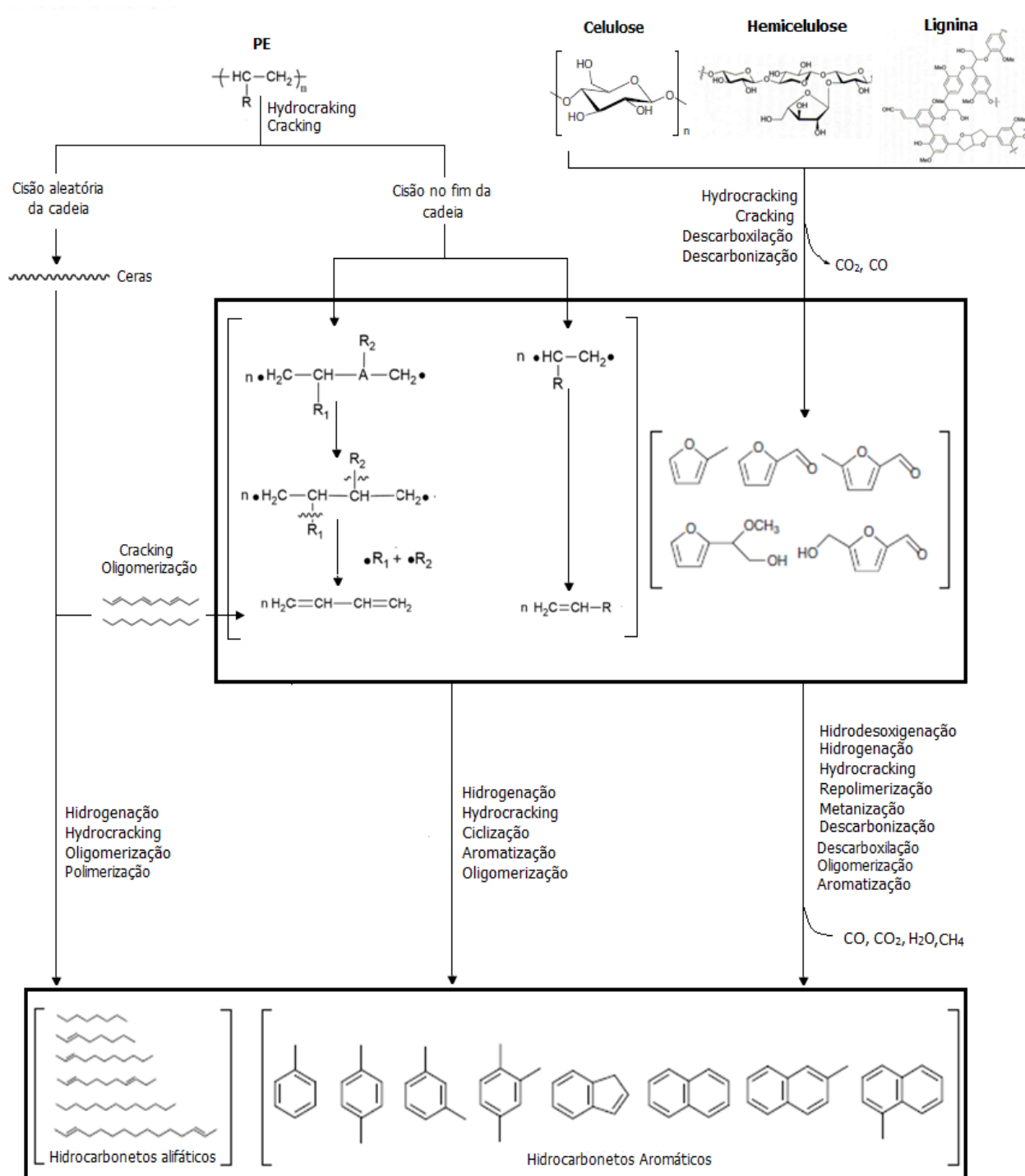


Figura 4.7- Proposta de reações na conversão de mistura de matérias lignocelulósicas/PE para a produção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos na gama de combustíveis de transporte (adaptado de/feito com base em Zhang et al, 2016 e <http://pubs.rsc.org>)

Na tabela 4.1 encontra-se um resumo de alguns dos estudos mencionados.

Tabela 4.1 - Quadro resumo de alguns estudos de hidrogenação/hydrocracking de PE e matérias lignocelulósicas, apresentando condições experimentais e performance

Autor (Ref ^m)	MP	Tipo de Reator	Condições Experimentais	Catalisador	Principais produtos obtidos	Performance					
Kuznetsov et al. 2009	20% Madeira de pinho + 80% PE	Descontínuo	T= 350-480°C P=30-50bar TR=1h	Catalisador metálico (Hematite ativada)	n-parafinas líquidas na gama C7-C13 com p.i <180°C (75% m/m)	Conversão total					
						360°C	400°C	440°C	480°C		
						~74%	~80%	~72%	~72%		
						Rendimento produto líquido					
						390°C	430°C	460°C			
						~80%	~63%	~65%			
Sriningsih et al. 2014	PEBD (previamente pirolisado)	Contínuo	T=350°C, 400°C, 450°C Fluxo de H ₂ = 20mL/min	Cat. Bifuncionais Ni/Z; Ni-Mo/Z; Co/Z; Co-Mo/Z	Produto gasoso (C1-C4) e líquido (C5-C12)	Ensaio com CoMo/Z					
						Conv. total T=350°C		Seletividade de compostos líquidos			
						Gás	83,71%	(C5-C12)	71,49%		
						Líquido	14,91%				
						Sólido	1,39%	(C12-C20)	28,52%		
Murty et al. 1995	PEBD	Descontínuo	T=420-440°C P=55bar 7,g de tetralina TR=60min	s/cat	Produto líquido na gama <C14	Rendimento produto líquido					
						a 420°C		a 440°C			
						10%		59%			
Ding et al. 1997	PEAD	Descontínuo	T=375°C TR=60min P=69bar	Cat. Bifuncionais NiMo/HSiAl Ni/HSiAl	Produto gasoso C1-C4 (principalmente C3-C4) Produto líquido (C5-C12)		NiMo/HsiAl (40%)		Ni/HsiAl (40%)		
						Conv. Total		~99%		~99%	
						Conv. Líquidos		~45%		~40%	
						Conv. Gases		~53%		~59%	
Dayton et al.2013	Madeira de pinheiro-americano (<i>pinus taeda</i>)	Contínuo	T=375°-400°C P=3-20bar Alimentação de MP=2-4g/min TR=2-3s	Cat.A (hydrocracking) Cat.B (cracking)	Produto gasoso (CO, CO ₂ e hidrocarbonetos C1-C6) Produto líquido (C6-C15)	Rendimentos com Cat A (hydrocracking)					
						Total	Sólido	Gás	Bio-crude	Água	
						83%	22%	26,8%	8,7%	25,2%	

5 Justificação do presente trabalho

Com o presente trabalho, pretende-se estudar um processo de produção de combustíveis alternativos, que permitam contribuir para uma solução possível para as várias questões relacionadas com o uso de combustíveis fósseis, quer ambientais ou de escassez de recursos. A possibilidade de valorização de resíduos, na procura de um recurso renovável, foi igualmente foco do presente estudo.

Após pesquisa bibliográfica, visando a aplicação do método de hidrogenação na valorização de resíduos plásticos e/ou lignocelulósicos, para produção de combustíveis, constatou-se que é ainda pouco explorada a utilização de biomassa lignocelulósica, principalmente, para este efeito, com este processo químico. A hidrogenação de misturas destas duas matérias-primas verifica-se ser ainda menos comum. Não foram encontrados estudos de hidropirólise que utilizassem especificamente a mistura utilizada neste estudo. Assim, o presente trabalho, visando uma mistura de PE e casca de arroz como MP, pode ser considerado como inovador, permitindo uma contribuição e continuidade no aprofundar de conhecimento nesta área para a produção de biocombustíveis, assim como também poderá contribuir como um método alternativo na valorização de dois resíduos com relevo a nível global, principalmente o resíduo plástico, como mencionado na literatura. O resíduo de casca de arroz tem principalmente relevo na Ásia, onde se encontram os principais produtores mundiais e em Portugal, a CA é também um subproduto com alguma expressão já que a cultura orizícola ocupa um dos primeiros lugares na produção agrícola nacional, como mencionado na literatura.

A produção de combustíveis a partir destes dois resíduos é interessante, de modo a permitir uma opção alternativa na diminuição do seu volume crescente e assim, evitar que tenham como destino final aterros ou outros destinos inadequados, que acarretam consequências ambientais. O facto de se recorrer a resíduos com ampla disponibilidade global, principalmente resíduos plásticos, é também um ponto a favor deste trabalho, já que permite que seja assegurado o fornecimento de MP para este efeito. A utilização destes resíduos como MP apresenta-se também como vantajosa na medida em que não compete com a produção de recursos alimentares e uso de solo, como outros biocombustíveis utilizados.

Da hidrogenação desta MP resultam produtos líquido, sólido e gasoso. O composto líquido, que apresenta uma composição química semelhante à do petróleo, pode ser considerado como um substituto de combustíveis mais utilizados atualmente, podendo ser aplicado em misturas nos mesmos. O produto gasoso, igualmente rico em hidrocarbonetos, pode ser utilizado em queimadores de gases para produção de energia, para o próprio processo de hidrogenação, já que o gás resultante do processo contém um elevado teor de hidrogénio e poderá ser recirculado de modo a voltar a entrar no processo como reagente da reação, assim como na indústria de processamento de arroz, que necessita de energia, por exemplo, para o processo de secagem dos grãos. O resíduo sólido, tratando-se de um resíduo carbonoso, poderá ser utilizado na produção de carvão ativado ou como fertilizante.

A razão de mistura de 20% de CA e 80% de PE está em concordância com a literatura, uma vez que misturas mais elevadas de matérias lignocelulósicas em resíduos plásticos, resultam em conversões totais e rendimentos líquidos menores. Sendo o objetivo do trabalho a produção de um combustível líquido, optou-se pela razão de mistura mencionada que mostrou ser a mais favorável para este efeito. A junção de plásticos a matérias lignocelulósicas justifica-se também pela facilidade de conversão em produto líquido que estes apresentam, auxiliando assim na conversão da matéria vegetal.

A pressão inicial de hidrogénio utilizada neste trabalho é inferior, no geral, ao reportado na literatura, pois, em ensaios anteriores, foi verificado que o teor de hidrogénio constante no gás produzido era

excedentário (Barradas, 2013). A utilização de um valor de pressão mais baixo permite uma redução de custos no processo, uma vez que uma menor pressão traduz-se num menor consumo de hidrogénio o que, tal como mencionado na literatura, devido ao seu custo, é tido como vantajoso.

Os valores de temperatura de reação seguem os valores reportados na literatura para a hidrogenação destas matérias-primas.

O efeito de três catalisadores diferentes na conversão da mistura, foi também focado neste trabalho. Para além do efeito dos catalisadores, foram também estudadas duas condições experimentais diferentes, de modo a avaliar quais as mais favoráveis à atividade de cada catalisador. Foi feita a respetiva comparação com o ensaio não-catalítico, realizado nas mesmas condições experimentais.

Deste modo, foram realizados vários ensaios catalíticos com a MP de mistura de PE/CA, sob duas condições experimentais diferentes. O procedimento para realização dos ensaios e análise dos produtos gasosos e líquidos resultantes, bem como a apresentação e discussão dos resultados obtidos, serão expostos nos capítulos seguintes.

6 Processo Experimental

Os ensaios de hidrogenação, em que se baseou o presente trabalho, realizaram-se na Unidade de Bionergia (UB) no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Edifício J1, situado na Estrada do Paço do Lumiar, Lisboa.

6.1 Caracterização da matéria-prima

A matéria prima (MP), utilizada neste trabalho, consistiu numa mistura de casca de arroz (CA) e polietileno (PE). A CA, utilizada para o presente estudo, consiste em desperdício que provém de produtores orizícolas nacionais e o PE, adicionado à mistura, provém de uma indústria de reciclagem de resíduos plásticos, sendo constituído por PEAD e PEBD. A CA apresenta uma granulometria de 0,8 a 1cm de comprimento (Figura A.I, ANEXO A) e o PE uma granulometria de 2-3mm de diâmetro (Figura A.II, ANEXO A).

6.1.1 Análise Imediata e Elementar

Na tabela 6.1 é apresentada a análise elementar e imediata dos dois resíduos utilizados neste trabalho.

Tabela 6.1 - Análise dos resíduos utilizados nos ensaios de hidrogenação

Análise Elementar (% m/m) (ssc)		
	Casca de Arroz	PE
Carbono	49.2	85.7
Hidrogénio	2.2	14.3
Azoto	0.44	-
Enxofre	0.06	-
Cloro	0.08	-
Análise Imediata (% m/m)		
Matéria volátil	67.6	99.8
Cinzas	16.6	0.1
Humidade	9.5	-
PCS (MJ/kg ssc)	19.8	46.1

ssc: seco e sem cinzas

6.2 Metodologia experimental

6.2.1 Equipamento Experimental

O reator utilizado para os ensaios laboratoriais foi o modelo 4571 construído por *Parr Instruments* (Figura A.IV, ANEXO A), consistindo, em tipologia, num reator descontínuo de temperatura e pressão elevadas e de capacidade de 1L. A temperatura máxima de operação deste reator é de 500°C e a pressão máxima é de 345 bar (Parr Instrument Co, 2015). O controlo e monitorização da pressão do reator, temperatura do forno, temperatura do reator e velocidade de agitação foi feita através de sensores ligados ao Controlador Digital Parr, modelo 4843 também da *Parr Instruments* (Figura A.V, ANEXO A). A instalação experimental pode ser observada na figura 6.1.

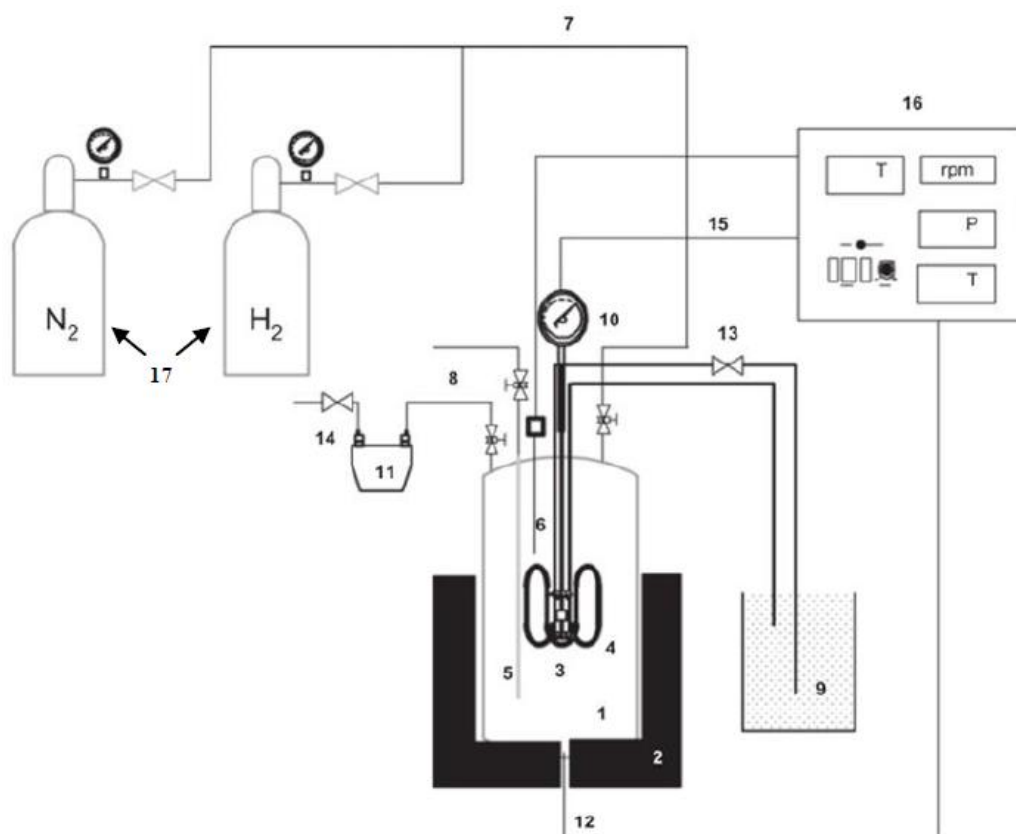


Figura 6.1 - Esquema de instalação utilizada nos ensaios. 1-Autoclave; 2- Forno; 3- Agitador; 4-Serpentina de arrefecimento; 5- Tubo de recolha do líquido; 6- Termopar (autoclave); 7- Tubo de entrada dos gases; 8- Tubo de escape dos gases; 9- Líquido de refrigeração; 10- Manómetro; 11- Medidor de gases; 12- Termopar (forno); 13- Controlo da válvula de arrefecimento; 14- Válvula de recolha de gases; 15- Controlo e leitura da velocidade de agitação; 16- Controlador digital; 17- Garrafas de hidrogénio (H₂) e azoto (N₂) (Pinto *et al*, 2012).

6.2.2 Ensaios de hidrogenação

Em cada ensaio de hidrogenação catalítica, foi utilizada uma amostra de MP que consistiu numa mistura de 12,0g de CA e 48,0g de PE, adicionando a esta mistura 25,0g de catalisador. Os catalisadores utilizados para este estudo foram o FCC, CoMo/Al₂O₃ e ZSM-5.

As condições experimentais consideradas para os ensaios, para cada catalisador, separaram-se em dois grupos comparativos. No primeiro, o tempo de reação foi de 10 minutos, a temperatura de reação de 430°C e a pressão inicial de hidrogénio de 2bar. No segundo grupo: tempo de reação de 35 minutos, temperatura de reação de 390°C e pressão inicial de hidrogénio de 6bar.

Primeiramente, para cada ensaio, foi medida a massa do corpo da autoclave vazia, introduzindo-se de seguida a amostra de MP mencionada no reator (Figura A.III, ANEXO A). Seguidamente, foi registado o valor da massa da autoclave carregada com a amostra e assim, a massa da amostra é dada pela diferença das duas massas medidas, segundo a equação 6.1:

$$m_{MP} = m_{A+MP} - m_{Avazia} \quad (6.1)$$

onde:

m_{MP} - massa da amostra de matéria prima (g)

m_{A+MP} - massa da autoclave carregada com a amostra de matéria prima (g)

m_{Avazia} - massa da autoclave vazia (g)

A autoclave foi, posteriormente, fechada e purgada primeiro com um gás inerte, N₂, de forma a assegurar que o oxigénio do ar existente no interior da mesma fosse retirado e em seguida com o hidrogénio, de modo a garantir a presença exclusiva desta atmosfera. O reator foi depois carregado de hidrogénio e pressurizado até ao valor pretendido para cada ensaio. Em seguida, a instalação foi colocada em funcionamento, iniciando-se o aquecimento e registando-se dados iniciais de pressão, temperatura e tempo. Quando a temperatura do reator ultrapassou o valor de 150°C, iniciou-se a agitação do reator de modo a homogeneizar a transferência de temperatura da mistura.

Estes valores de temperatura (forno e autoclave) e pressão, foram registados desde o início do aquecimento e durante o tempo de ensaio pretendido. Este registo permitiu, posteriormente, traçar o perfil de temperatura e pressão para cada ensaio. A temperatura de ensaio foi controlada através da introdução de água na serpentina de arrefecimento e da regulação da intensidade do aquecimento.

Atingido o tempo de reação pretendido, o ensaio foi terminado, sendo iniciado o processo de arrefecimento da autoclave.

Quando o reator atingiu uma temperatura entre 20° e 24°C, aproximadamente, procedeu-se à recolha do gás que se formou no ensaio, para posterior análise tal como descrito em 6.3.1.

Após a recolha do produto gasoso do ensaio, a autoclave foi aberta e recolheram-se os outros produtos do processo (sólidos e líquidos), que foram posteriormente analisados tal como é aprofundado em 6.3.2.

6.3 Metodologia Analítica

6.3.1 Recolha, tratamento e análise do produto gasoso

Antes da abertura da autoclave e recolha dos produtos líquidos e sólidos, foi efetuada a recolha do gás produzido. O produto gasoso foi removido do reator através de uma válvula e foi utilizado um contador volumétrico (Figura A.VI, ANEXO A) para sua medição. O gás foi recolhido num saco estanque, de amostragem de gases, previamente limpo com ar, para análise posterior. A equação 6.2 permite calcular o volume de gás formado:

$$V_G = V_f - V_i \quad (6.2)$$

onde:

V_G - volume de gás formado (m^3)

V_i - volume apresentado no contador antes da passagem do gás (m^3)

V_f - volume apresentado pelo contador depois da passagem do gás (m^3)

A análise e caracterização do produto gasoso centrou-se em quatro parâmetros caracterizadores dos gases combustíveis, como referido na Portaria nº867/89, de 7 de Outubro. Os mencionados parâmetros são: a composição química média do gás, o poder calorífico superior e inferior, a densidade em relação ao ar e o Índice de Wobbe. Foram também calculados os limites de inflamabilidade superior e inferior.

6.3.1.1 Análise composicional da fração gasosa

Depois da recolha do produto gasoso procedeu-se à análise cromatográfica, em fase gasosa, recorrendo ao aparelho de cromatografia *Agilent/HP 6890*. Este cromatógrafo é equipado com uma válvula de amostragem de gases, duas colunas de enchimento e dois sistemas de detecção em série: Detetor de Condutividade Térmica (DCT) e Detetor de Ionização em Chama (DIC). O detetor DCT determina a presença de CO_2 , CO , H_2 , O_2 e N_2 e o detetor DIC analisa os hidrocarbonetos entre C_2 e C_5 . Depois da análise referida, obteve-se um cromatograma identificando e quantificando os compostos presentes na fração gasosa. O aparelho foi calibrado previamente com misturas de gases padrão de concentração conhecida.

6.3.1.2 Cálculo da densidade do gás

No presente trabalho, foi utilizado o método de cálculo para obtenção da densidade do gás. Tendo por base a análise cromatográfica do gás, que permitiu saber a composição química qualitativa e quantitativa do gás obtido, e recorrendo à equação 6.3 (ISO 6976: 1995) foi obtida a densidade do gás:

$$\rho_G = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i \cdot \mu_i}{100} \quad (6.3)$$

onde:

ρ_G - densidade absoluta do gás recolhido (kg/m^3)

λ_i - concentração relativa do componente i (% v/v)

μ_i - densidade absoluta do componente i (kg/m^3)

6.3.1.3 Cálculo de PCS_G do gás

O Poder Calorífico Superior do gás (PCS_G) consiste na quantidade de calor libertado, por unidade de massa ou volume, pela completa combustão no ar de uma quantidade específica de gás produzido, a pressão constante. O cálculo foi feito teoricamente recorrendo à equação 6.4 (ISO 6976: 1995), apresentada seguidamente, onde n corresponde ao número total de compostos gasosos presentes na fração gasosa. O cálculo foi feito com e sem a contribuição de H₂ na fração gasosa.

$$PCS_G = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot PCS_i \quad (6.4)$$

onde:

PCS_G - poder calorífico superior do gás (kJ/m³)

λ_i - concentração relativa do componente i (% v/v)

PCS_i - poder calorífico superior do componente i (kJ/m³)

6.3.1.4 Índice de Wobbe

O índice de Wobbe (I_W) é definido pelo quociente entre o poder calorífico de um gás por unidade de volume e a raiz quadrada da sua densidade relativa, sob as mesmas condições. Designa-se superior e inferior consoante o valor do poder calorífico em que se basear. O índice pode ser calculado através da equação 6.5 (ISO 6976: 1995):

$$I_W = \frac{PCS_G}{\sqrt{\text{densidade relativa do gás}}} \quad (6.5)$$

onde:

I_W - Índice de Wobbe (kJ/m³)

PCS_G - poder calorífico do gás (kJ/m³)

6.3.1.5 Limites de inflamabilidade

Os limites de inflamabilidade, inferior ou superior, consistem na concentração mínima e máxima, respetivamente, de uma substância combustível, que é capaz de propagar chama numa mistura homogênea de combustível e um oxidante gasoso, sob determinadas condições. Matematicamente, os limites inferior e superior podem ser encontrados através da equação 6.6 (Cheremisinoff, 1999):

$$L_G = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{L_i}} \quad (6.6)$$

onde:

L_G - limite de inflamabilidade inferior ou superior do gás obtido (%)

y_i - fração volumétrica do composto gasoso i na mistura (%v/v)

L_i - limite de inflamabilidade inferior ou superior do composto i (%)

6.3.1.6 Rendimento mássico gasoso

Como seria expectável o H_2 está presente no gás recolhido após o ensaio, já que resulta da adição deste gás ao processo. Assim, para o cálculo da massa total de gases formados foi necessário retirar a contribuição de H_2 , uma vez que não se trata de um produto da reação.

A massa de H_2 foi determinada com recurso a uma reta de calibração do reator Parr, construída com base em seis leituras de volume e pressão no interior do mesmo. Assim, a massa de gases formados é calculada pela equação 6.7:

$$m_G = V_G \times \rho_G - m_{H_2} \quad (6.7)$$

Após o cálculo da massa de gás, é possível o cálculo de rendimento da fração gasosa, segundo a equação 6.8:

$$\eta_G = \frac{m_G}{m_{MP}} \times 100 \quad (6.8)$$

onde:

- m_G - massa total de gás produzido (g)
- V_G - volume total da fração gasosa (m^3)
- ρ_G - massa volumétrica da fração gasosa (kg/m^3)
- m_{H_2} - massa de hidrogénio (g)
- m_{MP} - massa da matéria-prima (g)
- η_G - rendimento da fração gasosa

6.3.2 Recolha, tratamento e análise dos produtos líquidos e sólidos

Após recolha da amostra do produto gasoso, abriu-se finalmente a autoclave. Mediu-se e registou-se o valor da massa da autoclave contendo ainda os produtos líquidos e sólidos misturados. De modo a separar a fase líquida da sólida procedeu-se a uma decantação à temperatura e pressão ambiente. Depois de recolhido o líquido num frasco, mediu-se o valor da massa da autoclave com o restante produto sólido.

Após a medição destes valores, obteve-se um valor inicial de massa de produto líquido e de produto sólido obtido, tal como se pode observar nas seguintes equações:

$$m_{PL1} = m_{A+PL+PS} - m_{A+PS} \quad (6.9)$$

$$m_{PS1} = m_{A+PS} - m_{Avazia} \quad (6.10)$$

onde:

- $m_{A+PL+PS}$ - massa da autoclave contendo o produto sólido e líquido (g)
- m_{A+PS} - massa da autoclave e produto sólido (após decantação do produto líquido) (g)
- m_{PL1} - massa de produto líquido extraído da autoclave por decantação (g)
- m_{A+PS} - massa da autoclave contendo o produto sólido (g)
- m_{PS1} - massa de produto sólido obtido após decantação do produto líquido (g)

Após a decantação do produto líquido e medições de massas necessárias para cálculos posteriores, a fase sólida foi recolhida para um frasco, para posteriormente ser submetida a uma extração sólido-líquido, a fim de ser apurado um valor mais preciso da taxa de conversão da matéria-prima inicial em compostos sólidos e líquidos.

6.3.2.1 Destilação da fração líquida

Após decantação e pesagem do produto líquido recolhido, procedeu-se à sua destilação fracionada (Figura A.VIII., ANEXO A). Esta destilação permite a separação dos compostos presentes no líquido com diferentes volatilidades. Foi determinada a curva de destilação dos diversos produtos líquidos e foi realizada a sua separação em três frações, de modo a permitir a análise das duas frações mais leves, por cromatografia gasosa (ponto de ebulição < 270°C). A primeira fração de destilação é constituída pelos compostos líquidos mais leves, com pontos de ebulição até 150°C (1.º destilado), a segunda fração contém compostos líquidos com ponto de ebulição entre 150 e 300°C (2.º destilado), e a terceira fração corresponde aos compostos com ponto de ebulição superior a 300°C (3.º destilado). Não foi determinada a composição do 3º destilado por não ser possível a sua análise utilizando as condições de cromatografia gasosa disponíveis.

6.3.2.2 Análise composicional da fração líquida

O produto líquido destilado (1º e 2º destilado) foi analisado por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo *Agilent/HP 6890*, equipado com duas colunas capilares, uma *PONA*, para análise dos 1.ºs destilados, e uma *DB-5*, para análise dos 2.ºs destilados e 1.ªs e 2.ªs extrações –, um injetor *split/splitless*, e dois detetores DIC, para a determinação quantitativa dos hidrocarbonetos presentes no produto líquido.

A análise quantitativa dos dois destilados foi efetuada recorrendo à calibração externa. Esta calibração foi efetuada com recurso a misturas padrão de hidrocarbonetos com diferentes concentrações conhecidas. Assim, a identificação é feita através da comparação com o tempo de retenção dos compostos padrão e a sua quantificação é realizada através da comparação das suas áreas de pico com as áreas de pico dos compostos presentes nas misturas de calibração. É necessário referir que apenas foram identificados e quantificados os hidrocarbonetos presentes em maior percentagem nas amostra líquidas e para os quais foi efetuada calibração.

6.3.2.3 Extração sólido-líquido

O produto sólido decantado foi posteriormente submetido a uma extração sólido-líquido, para que fosse possível avaliar a percentagem de compostos líquidos que ficaram retidos no produto sólidos e assim obter um valor mais preciso da taxa de conversão da mistura de matéria-prima em compostos sólidos e líquidos. Para tal, recorreu-se a um extrator sólido-líquido *Tecator Soxtec System HT, 1043 Extraction Unit* (Figura A.VII, ANEXO A).

Para realizar o processo de extração do líquido, foram pesadas entre 3,5g a 5g do produto sólido obtido em cada ensaio e colocadas em cartuxos, cuja massa foi previamente determinada. O processo de extração sólido-líquido consiste na imersão da amostra de sólido num solvente aquecido a uma temperatura previamente determinada, durante o tempo que se verificou ser o necessário para que ocorra uma eficiente extração. No presente trabalho o solvente utilizado foi o hexano. Findo este tempo o cartuxo com a amostra foi colocado numa estufa durante algumas horas para evaporação do solvente e por fim a sua massa foi determinada. .

De modo a calcular-se a quantidade de líquido misturado no sólido e a massa de sólido e de líquido efectivamente produzidas em cada ensaio e tendo por base os valores obtidos do processo de extração sólido-líquido, recorreu-se às seguintes equações:

$$\%_{\text{líquido}} = \frac{m_{\text{líquido}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (6.11)$$

$$\%_{\text{sólido}} = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (6.12)$$

$$m_{PS} = \left(m_{PS1} \times \frac{\%_{\text{sólido}}}{100} \right) - m_{\text{catalisador}} \quad (6.13)$$

$$m_{PL2} = m_{PS1} \times \frac{\%_{\text{líquido}}}{100} \quad (6.14)$$

$$m_{PL} = m_{PL1} + m_{PL2} \quad (6.15)$$

onde:

$\%_{\text{líquido}}$ - fração de produto líquido extraído do produto sólido embebido (g/g)

$m_{\text{líquido}}$ - massa de líquido na amostra para a extração sólido-líquido (g)

$\%_{\text{sólido}}$ - fração de produto sólido no sólido embebido obtido no ensaio (g/g)

$m_{\text{sólido}}$ - massa de sólido no cartucho obtida depois da extração com solvente (g)

m_{amostra} - massa de amostra do produto sólido embebido retirado após abertura da autoclave (g)

$m_{\text{catalisador}}$ - massa de catalisador utilizado no ensaio (g)

m_{PS} - massa de produto sólido produzido no ensaio (g)

m_{PL2} - massa de produto líquido no sólido após abertura da autoclave (g)

m_{PL} - massa de produto líquido produzido no ensaio (g)

6.3.2.4 Rendimento mássico produto líquido e sólido

Após as considerações e cálculos feitos com os dados provenientes do processo mencionado anteriormente, foi então possível calcular de um modo mais preciso, o rendimento do produto líquido (η_L) obtido através da equação 6.16:

$$\eta_L = \frac{m_{PL}}{m_{MP}} \times 100 \quad (6.16)$$

Por fim, foi também possível calcular o rendimento do produto sólido (η_S) obtido através da equação 6.17:

$$\eta_S = \frac{m_{PS}}{m_{MP}} \times 100 \quad (6.17)$$

7 Apresentação e discussão de resultados

A apresentação dos resultados será feita, separando a análise das duas frações gasosa e líquida, e separando os parâmetros de comparação dos ensaios catalíticos em dois grupos: condições experimentais I, ensaios realizados com a temperatura de reação de 430°C, pressão inicial de H₂ de 2 bar e num tempo de reação de 10 minutos; e condições experimentais II, ensaios realizados a 390°C, com a pressão inicial de H₂ de 6 bar e tempo de reação de 35 minutos. A análise será feita também em comparação com o ensaio não-catalítico realizado nas mesmas condições experimentais.

De modo a simplificar a representação gráfica, o ensaio não-catalítico será abreviado para s/cat e o ensaio com catalisador bifuncional CoMo/Al₂O₃, será abreviado para CoMo.

7.1 Perfil de temperatura

O gráfico da figura 7.1, foi feito com base nos valores de temperatura e pressão recolhidos durante o ensaio com ZSM-5, sob as condições experimentais II. O presente gráfico serve de exemplo para os restantes ensaios realizados, tratando-se de perfis de temperatura semelhantes.

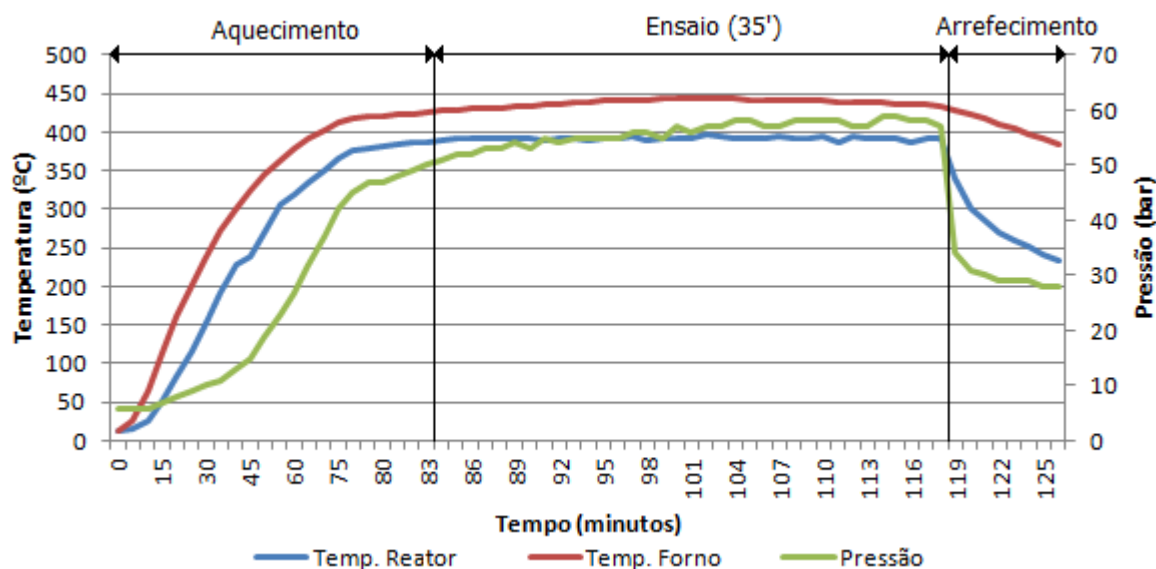


Figura 7.1 - Perfil de aquecimento, arrefecimento e pressão do ensaio com ZSM-5 a T=390°C, P=6bar e TR=35 min

O aumento gradual de pressão, ao longo do ensaio, até à fase de arrefecimento, observado no gráfico, deve-se à passagem dos compostos à fase gasosa, e devido às reações de *cracking* propiciadas pelo aumento de temperatura. Os compostos gasosos formam-se devido às reações de quebra de ligações químicas de compostos mais pesados, levando à formação de compostos mais leves. A partir do momento em que se atingiu a temperatura de reação, neste caso 390°C, a temperatura sofreu pequenas variações, mantendo-se muito próxima ao pretendido. Iniciando-se o arrefecimento, a temperatura e a pressão diminuíram rapidamente.

7.2 Rendimentos dos ensaios

Seguidamente, apresentam-se os rendimentos das três fases obtidas (sólida, líquida e gasosa) para cada ensaio realizado com os vários catalisadores e a comparação dos mesmos com um ensaio não catalítico, realizado nas mesmas condições experimentais.

7.2.1 Condições experimentais I

Na figura 7.2, apresentam-se os rendimentos mássicos obtidos para cada fase (líquida, sólida e gasosa) para os vários ensaios catalíticos nas primeiras condições experimentais usadas com $T=430^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{bar}$ e $TR=10\text{ min}$ e a respetiva comparação com o ensaio não-catalítico nas mesmas condições.

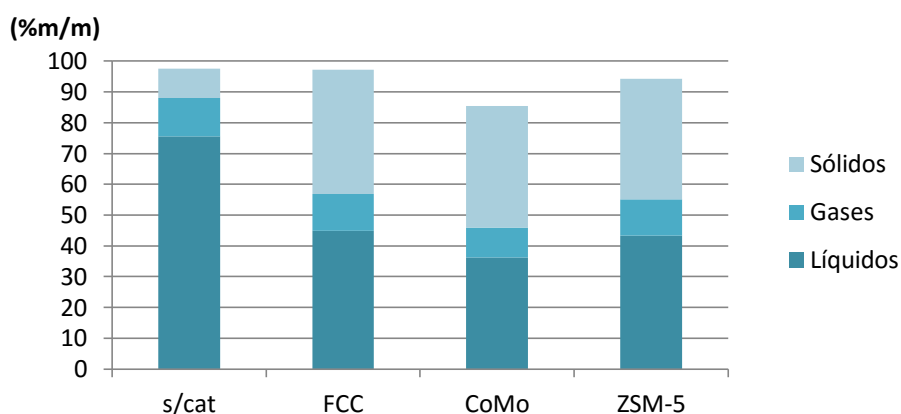


Figura 7.2 - Comparação do efeito dos catalisadores no rendimento mássico dos produtos resultantes nos ensaios ($T=430^{\circ}\text{C}$; $P=2\text{bar}$; $TR=10\text{ min}$)

Comparando os vários ensaios, nas condições experimentais referidas, a conversão total foi maior no ensaio não-catalítico. O único ensaio catalítico em que se obteve um rendimento total muito próximo ao realizado na ausência de catalisador, 97,5 % (m/m), foi o ensaio com FCC, 97,2 % (m/m). No ensaio com catalisador bifuncional, detetou-se fuga de gases e presume-se que essa fuga se reflita no rendimento da fração líquida e gasosa desse ensaio. No referido ensaio, o rendimento total foi o mais baixo, de cerca de 85,5 % (m/m). Presume-se que não tendo ocorrido esta fuga, o rendimento total seria mais próximo dos restantes ensaios catalíticos. No ensaio com ZSM-5 a conversão foi de 94,2% (m/m).

Tendo em conta o referido na literatura (Jaramillo, 2001; Aguado e Serrano, 1999), face à necessidade de um catalisador no processo de hidrogenação, para que as reações ocorram, a conversão total e a distribuição de produtos, no ensaio não-catalítico do presente estudo, não é concordante. Em estudos de *hydrocracking* de plásticos referidos por Aguado e Serrano e Ding *et al*, a conversão das MP, na ausência de catalisador é inexistente, ou é muito baixa, comparativamente aos ensaios na presença de catalisadores bifuncionais ou de *cracking*. Apenas no estudo realizado por Uçar *et al* (*hydrocracking* de mistura de PE e VGO (*Vacuum Gas Oil*)), se observou um comportamento semelhante, comparando ensaios catalíticos e não-catalíticos. No referido estudo, verificou-se que o catalisador influenciou na distribuição de produtos e rendimento mássico das frações, tendo sido menores nos ensaios catalíticos. Atribuiu-se o resultado à possibilidade de desativação do catalisador com a presença de contaminantes nos resíduos de PE. No presente estudo, o facto da conversão total nos ensaios catalíticos e da distribuição de produtos ser consideravelmente diferente (principalmente nas frações líquida e sólida), sugere que também possam ter havido resíduos presentes na mistura de PE/CA, que tenham causado a desativação dos catalisadores utilizados. Para além de possíveis

resíduos presentes na MP, a distribuição das frações pode estar relacionada também com as condições utilizadas, como o tipo de reator, temperatura, pressão, MP, etc, face às referências mencionadas.

O rendimento da fração gasosa foi próximo entre ensaios. No ensaio sem catalisador obteve-se 12,5 % (m/m), com FCC 11,9 % (m/m), com ZSM-5 11,9 % (m/m) e com CoMo obteve-se 9,6 % (m/m), salientando-se, novamente, o facto de ter havido fuga de produto gasoso neste ensaio. O ensaio não-catalítico apresentou o maior rendimento líquido, superior em cerca de 30 % (m/m), face aos restantes ensaios. Entre os ensaios com catalisador, o FCC apresentou um rendimento líquido de 44,8 % (m/m), no ensaio com ZSM-5, obteve-se 43% (m/m) e no ensaio com CoMo uma fração líquida de 36,2% (m/m). Uma vez mais, atribui-se este valor, mais baixo, à fuga detetada no referido ensaio. Existe também a possibilidade de não se ter contabilizado todo o produto líquido obtido em cada ensaio, devido à manipulação dos produtos, originando erros no balanço mássico da fração líquida e, consequentemente, não será possível saber-se com exatidão que catalisador promoveu a maior formação de líquido.

Na literatura é mencionado que o ZSM-5, devido à sua estrutura porosa, produz mais produto gasoso em relação a outros catalisadores (metálicos ou bifuncionais) (Uçar *et al*, 2002), neste caso, o rendimento gasoso de facto foi superior ao catalisador CoMo, e foi similar ao obtido com FCC, talvez pela presença de um zeólito também na composição deste catalisador. No entanto, neste grupo de ensaios, a influência do catalisador no total de gases foi inconclusiva, devido à fuga detetada.

O produto sólido obtido foi consideravelmente menor no ensaio sem catalisador, 9,4% (m/m), face aos ensaios catalíticos, que apresentam valores muito próximos entre si. Para o FCC, obteve-se um valor de ~40% (m/m), para o CoMo ~39,6% (m/m) e para o ZSM-5 ~39,1 % (m/m). Estudos de *hydrocracking* de PE (Ding *et al* e Alka U. Zadgoanekar, capítulo 4) apresentam uma fração sólida inexistente ou pouco expressiva (0-12%), comparando com o presente estudo, sugerindo que o sólido obtido se deve à presença de casca de arroz na MP, como seria expetável.

Comparando com o rendimento total do estudo de Kuznetsov *et al*, no qual se usou como MP uma mistura de madeira de pinho/PE (tabela 4.1), que poderá, eventualmente, apresentar uma sinergia entre MP semelhante à do presente estudo, a conversão total em todos os ensaios foi superior. No ensaio a 440°C, e na presença de um catalisador metálico, o rendimento total foi de ~72% (m/m). No entanto, a conversão em fração líquida nos ensaios catalíticos do presente estudo, é inferior à obtida no estudo referido a 430°C, no qual se obteve um valor de ~63% (m/m). Tal dever-se-à à diferença de MP utilizada, tendo em conta que a biomassa lignocelulósica é diferente na sua composição. Como referido na literatura, a CA contém teores de sílica elevados (Fernandes *et al*, 2015), podendo contribuir para uma maior formação de resíduo carbonoso, o que poderá influenciar na conversão e distribuição dos produtos. O estudo de *hydrocracking* de PEBD realizado por Murty *et al* (tabela 4.1 e tendo em conta as diferentes condições experimentais), apresentou a 440°C, um rendimento líquido de 59%, inferior ao obtido no ensaio não-catalítico do presente estudo.

Na fração líquida obtida nos ensaios do presente trabalho, foi visível a presença de uma fase aquosa. Tal era expetável, e concordante com a literatura (Kuznetsov *et al*), uma vez que existem compostos oxigenados na MP em estudo. Embora não tenha sido possível avaliar exatamente o teor de água obtido em cada ensaio, observou-se uma maior formação de água, pela separação visual da fase aquosa e da fase de óleo, nos ensaios com FCC e ZSM-5 (Figura B.I, ANEXO B). Os resultados obtidos sugerem que as reações de hidroxidação e hidrogenação foram mais intensas na presença destes dois catalisadores, resultando numa maior formação de água. No ensaio com CoMo, à semelhança do ensaio sem catalisador, a água presente formou pequenas gotículas no líquido produzido, estando retida também no líquido adsorvido na fração sólida nos vários ensaios. O teor de

água observado nos ensaios não é concordante com a literatura, uma vez que são atribuídas, principalmente, atividades de hidrogenação e hidrodesoxigenação aos catalisadores de *hydrocracking*, pela presença do centro ativo metálico (Pawelec e Fierro, 2015). A formação de água nos ensaios poderá também influenciar na desativação dos catalisadores e, consequentemente, nos rendimentos obtidos, uma vez que a água diminui a atividade catalítica (Knothe, 2010).

7.2.2 Condições experimentais II

Na figura 7.3, apresentam-se os rendimentos mássicos obtidos para cada fase (líquida, sólida e gasosa), para os vários ensaios catalíticos nas condições experimentais com $T=390^{\circ}\text{C}$, $P=6\text{bar}$ e $TR=35\text{ min}$, e a respetiva comparação com o ensaio não-catalítico nas mesmas condições.

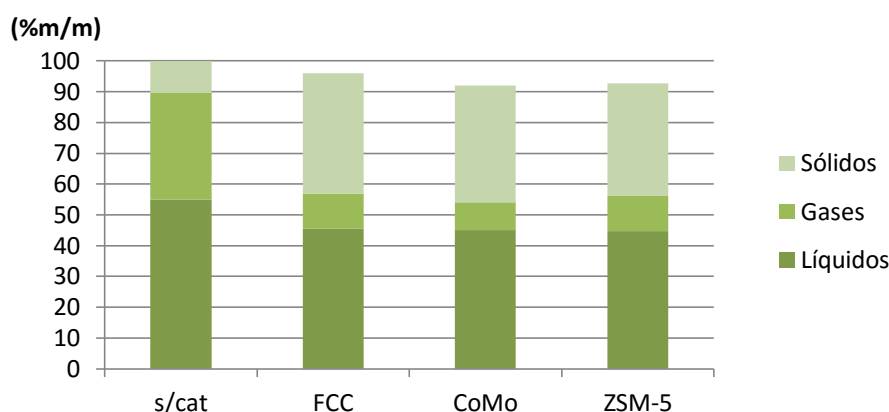


Figura 7.3 - Comparação do efeito dos catalisadores no rendimento mássico dos produtos resultantes nos ensaios ($T=390^{\circ}\text{C}$; $P=6\text{bar}$; $TR=35\text{ min}$).

À semelhança do primeiro grupo de ensaios, o ensaio não-catalítico apresenta um rendimento total superior aos restantes ensaios catalíticos, apresentando neste caso uma conversão total (100%(m/m)). Nestas condições experimentais, os rendimentos na presença de catalisadores foram ligeiramente inferiores aos anteriores. No ensaio com FCC obteve-se uma conversão total de 95,9% (m/m), com o CoMo obteve-se um rendimento de 92 % (m/m) e com ZSM-5, 92,7% (m/m). Novamente, a diferença observada nos vários ensaios poderá dever-se, também neste segundo grupo de ensaios, à desativação dos catalisadores, entre outros fatores como as condições experimentais usadas, tal como mencionado anteriormente e à possibilidade de erros no balanço mássico consequentes do manusear dos produtos.

A distribuição de produtos é semelhante entre os ensaios catalíticos, nestas condições experimentais. O rendimento gasoso é também muito semelhante ao obtido nos ensaios catalíticos anteriores, apresentando os valores: 11,2%(m/m) para o FCC, 9,1 %(m/m) para o CoMo e 11,5%(m/m) para o ZSM-5. Sob estas condições, o ensaio não-catalítico apresenta o rendimento gasoso maior, superior também ao obtido nas condições experimentais anteriores, com um valor de 34,5% (m/m). Este resultado sugere que as reações de *cracking* foram mais severas, neste ensaio, o que conduziu a uma produção mais elevada de compostos voláteis. Sendo os catalisadores FCC e ZSM-5 catalisadores de *cracking*, que facilitam a conversão em compostos mais leves, poderá justificar-se deste modo, uma fração gasosa ligeiramente superior nestes dois ensaios, face ao ensaio com catalisador bifuncional.

O rendimento da fração líquida, nos ensaios catalíticos, é praticamente idêntico, apresentando o valor de 44,7 %(m/m) para o ZSM-5, 45 %(m/m) para o CoMo e 45,6 %(m/m) para o FCC. Uma vez mais, o ensaio não-catalítico apresenta o rendimento maior com 55%(m/m) de conversão em líquidos, mas menor ao obtido com as condições experimentais anteriores.

Comparando com o mencionado estudo de *Kuznetsov et al*, onde a 400°C se obteve uma conversão de cerca de ~80%(m/m), os rendimentos totais no presente estudo são, novamente, superiores. Já o rendimento líquido obtido a 390°C, com um catalisador metálico, foi de ~80%(m/m), superior em quase o dobro face aos ensaios do presente estudo. A conversão menor, obtida nos ensaios realizados, poderá justificar-se pelas condições experimentais não serem exatamente as mesmas, os catalisadores apresentarem atividades diferentes e pelo facto da MP utilizada apresentar uma composição diferente. O estudo de *Ding et al* (tabela 4.1), utilizando PEAD e catalisadores bifuncionais, apresentou rendimentos da fração líquida entre 40-45%, a 375°C, valores similares ao obtido no ensaio catalisado por CoMo. As conversões totais no referido estudo foram de 99 %(m/m), e o rendimento gasoso apresentou valores entre 53-59%, ambos os valores foram superiores ao obtido com o catalisador bifuncional do presente estudo.

Neste segundo grupo de ensaios, observou-se também, como seria expetável, a formação de água na fração líquida. Uma vez mais, os ensaios com catalisadores de *cracking*, ao contrário do esperado, foram os que obtiveram uma fase aquosa mais notória.

Comparando a distribuição de produtos entre os ensaios dos dois grupos, constata-se que as diferentes condições pouco influenciaram na distribuição/quantidade dos mesmos, tendo influenciado apenas, ligeiramente, no rendimento total de cada ensaio. Todas as frações foram muito semelhantes, apresentando ligeiras diferenças, nos vários ensaios catalíticos, independentemente do tempo e temperatura de reação, da pressão inicial de H₂ e do catalisador utilizado, o que sugere que as condições pouco influenciaram na atividade de cada catalisador. O ensaio não-catalítico é aquele que apresenta uma maior sensibilidade às condições experimentais usadas, obtendo rendimentos díspares, principalmente, nas frações gasosas e líquidas. No entanto, embora os rendimentos mássicos possam não ter sido afetados, a composição das frações poderá ser muito diferente, para as condições consideradas, e tal será analisado nos subcapítulos seguintes.

7.3 Análise da fração gasosa

Seguidamente apresentam-se as composições das frações gasosas obtidas em cada ensaio nas respetivas condições experimentais. Observou-se que foram produzidos, nos vários ensaios, os seguintes compostos: n-parafinas de cadeia C1-C3, n-olefinas de cadeia C2-C4, CO₂ e CO.

7.3.1 Composição da fração gasosa

7.3.1.1 Condições experimentais I

O gráfico da figura 7.4, apresenta a percentagem volumétrica relativa de compostos gasosos observados no produto gasoso resultante nos ensaios sob as condições experimentais I.

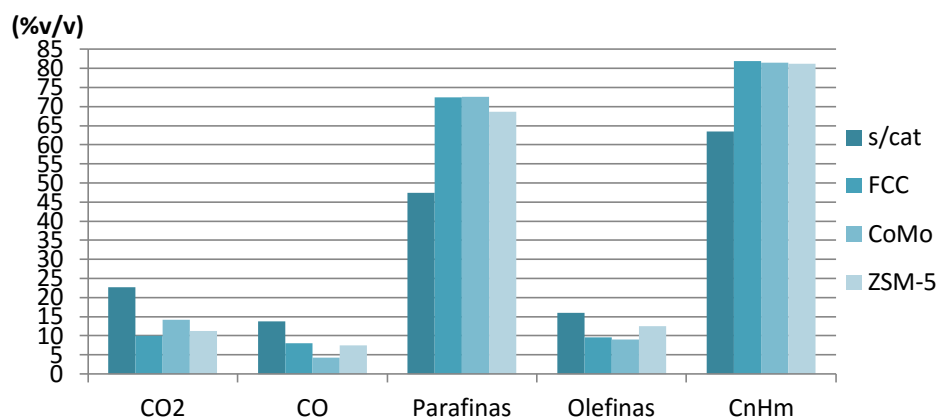


Figura 7.4 - Comparação da percentagem volumétrica relativa de CO₂, CO, parafinas, olefinas e hidrocarbonetos (C_nH_m) resultantes em cada ensaio (T=430°C; P=2bar; TR=10 min)

Na composição da fração gasosa obtida nos ensaios, sob as condições referidas, é visível que a presença de catalisadores favoreceu a produção de hidrocarbonetos (C_nH_m), em todos os ensaios, principalmente parafinas. A produção de hidrocarbonetos, nestes ensaios, foi praticamente idêntica, independentemente do catalisador usado, obtendo-se um valor de cerca de ~81% (v/v) nos três ensaios. No ensaio sem catalisador, a concentração de CnHm foi de ~63% (v/v). O teor de parafinas foi também semelhante entre ensaios catalíticos, apresentando valores entre 68-72,5% (v/v) para os vários ensaios, sendo o menor valor obtido no ensaio com zeólito. Nos ensaios com FCC e ZSM-5, tratando-se de catalisadores de *cracking* que promovem a formação de compostos mais leves e de cadeia mais curta (Knothe, 2010), era esperada uma produção maior de hidrocarbonetos nestes dois ensaios. Seria expetável uma diferença maior em relação ao catalisador CoMo, uma vez que é caracterizado por reações de *cracking* suaves (Knothe, 2010). Assim, os teores de hidrocarbonetos muito semelhantes, entre catalisadores, sugerem que a intensidade das reações de *cracking*, entre ensaios catalíticos, foi muito similar, sob estas condições experimentais. O teor de compostos insaturados foi mais elevado no ensaio sem catalisador, seguido do ensaio com zeólito, ensaios estes que apresentaram os teores de parafinas mais baixos, como mencionado.

O CoMo é um catalisador que remove o oxigénio da MP, principalmente, por reações de hidrodessoxigenação (Pawelec e Fierro, 2015; Barradas, 2013), no entanto as reações de descarboxilação foram mais intensas neste ensaio, ~14% (v/v), face aos restantes ensaios catalíticos. O ensaio não-catalítico apresentou o teor mais elevado de CO₂ e CO, apresentando um valor conjunto de ~36% (v/v), sugerindo que foi o ensaio que apresentou uma extensão maior nestas reações. Nos ensaios catalisados por zeólitos a remoção de oxigénio faz-se principalmente por reações de descarboxilação (Barradas, 2013). O teor de CO₂ neste ensaio foi de facto superior ao CO em ~3% (v/v).

Na figura 7.5 é possível observar-se, em detalhe, o teor de hidrocarbonetos da fração gasosa, para estes ensaios.

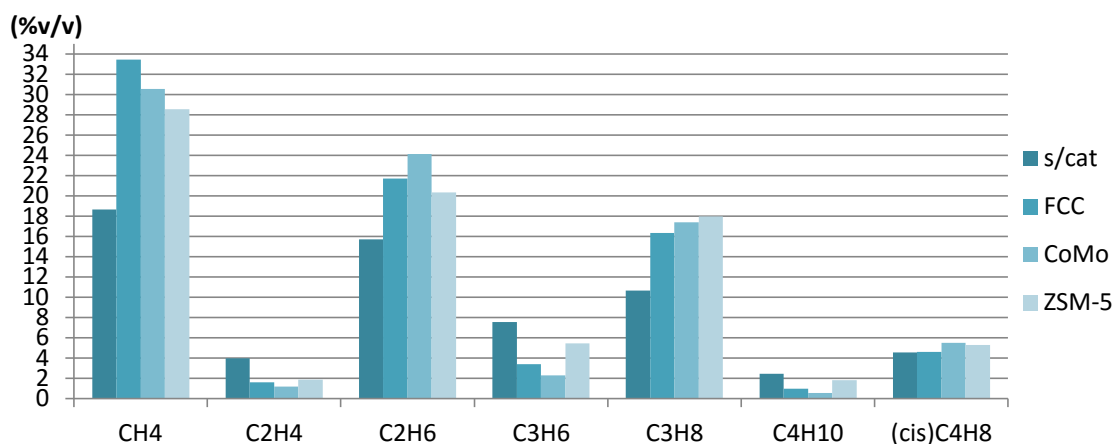


Figura 7.5 - Comparação da percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos constantes no produto gasoso obtido em cada ensaio (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B)

A produção de hidrocarbonetos saturados (CH₄, C₂H₆ e C₃H₈) foi consideravelmente superior aos compostos insaturados (C₂H₄, C₃H₆ e (cis)C₄H₈) em todos os ensaios, inclusivamente no ensaio não-catalítico. Estes resultados poderão ser justificados pelo facto das reações de saturação terem sido as principais reações ocorridas, seguidas das reações de *cracking* (Barradas, 2013). As concentrações das espécies de compostos insaturados são superiores no ensaio não catalítico, face aos restantes ensaios. A composição gasosa deste estudo (80%PE), que apresenta compostos C1-C4, como observado, é idêntica aos estudos consultados de *hydrocracking* de PE (tabela 4.1).

O gás CH₄ foi o mais produzido em todos os ensaios, principalmente nos catalíticos, havendo uma produção maior, ~33%(v/v) com FCC, seguido do C₂H₆, para o qual apresentou o valor de 21,6%(v/v). A produção de espécies de compostos insaturados foi superior, principalmente, no ensaio sem catalisador e no ensaio com zeólito, em concordância com o gráfico anterior.

7.3.1.2 Condições Experimentais II

O gráfico da figura 7.6, apresenta a percentagem volumétrica relativa de compostos gasosos constantes na fração gasosa, resultante dos ensaios sob as condições experimentais II.

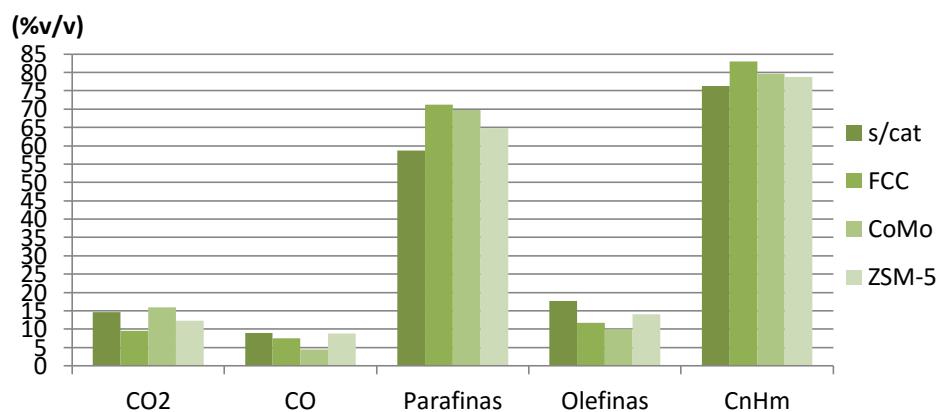


Figura 7.6 - Comparação da percentagem volumétrica relativa de CO₂, CO, parafinas, olefinas e hidrocarbonetos (CnHm) resultantes em cada ensaio (T=390°C; P=6bar; TR=35 min).

A presença de catalisadores parece ter favorecido, uma vez mais, a produção de hidrocarbonetos, face ao ensaio não-catalítico, ainda que neste segundo grupo de ensaios, a diferença não seja tão evidente como nos ensaios anteriores. Os resultados sugerem que as condições experimentais deste grupo favoreceram a produção de hidrocarbonetos gasosos no ensaio não catalítico, apresentando um valor mais próximo aos restantes. A concentração de C_nH_m , nos ensaios catalíticos deste grupo é bastante próxima aos ensaios catalíticos homólogos, apresentando valores entre 78-82%(v/v) e o segundo ensaio sem catalisador apresenta uma concentração de ~76%(v/v), um valor superior ao anterior em cerca de 13 pontos percentuais.

O catalisador FCC, apresenta a maior produção de hidrocarbonetos gasosos, 82% (v/v), principalmente parafinas ~71% (v/v), como seria esperado, pelo facto de promover as reações de *cracking* (Knothe, 2010), tal como mencionado anteriormente. O ensaio catalisado pelo zeólito, por ser também um catalisador de *cracking*, devia ter apresentado uma produção de hidrocarbonetos mais elevada e tal não aconteceu. O ensaio sem catalisador apresenta a menor concentração de compostos saturados, ~58% (v/v), e a maior concentração de olefinas, ~17,6% (v/v), seguido do ensaio com zeólito que apresentou um teor de ~64% (v/v) e ~14% (v/v), respetivamente, apresentando uma tendência semelhante aos resultados do primeiro grupo.

A reação de descarboxilação foi mais intensa no ensaio com CoMo, também neste segundo grupo face aos restantes ensaios catalíticos, contrariamente ao esperado segundo a literatura, uma vez mais, já que se trata de um catalisador caracterizado pela remoção de oxigénio por reações de hidrodesoxigenação (Pawelec e Fierro, 2015), como mencionado anteriormente. Este ensaio apresentou um teor de CO_2 de ~15% (v/v), seguido do ensaio não catalítico que apresentou um valor muito próximo de 14,6% (v/v). No ensaio com o zeólito, as reações de descarboxilação foram mais extensas que as reações de descarbonização, apresentando um valor de 12,3%(v/v) e 8,8%(v/v), respetivamente, como esperado e concordante com a literatura (Barradas, 2013). O segundo ensaio não catalítico apresentou um valor conjunto de CO_2 e CO de ~23% (v/v), inferior ao do primeiro ensaio.

A figura 7.7 apresenta o teor de hidrocarbonetos da fração gasosa, para o segundo grupo de ensaios.

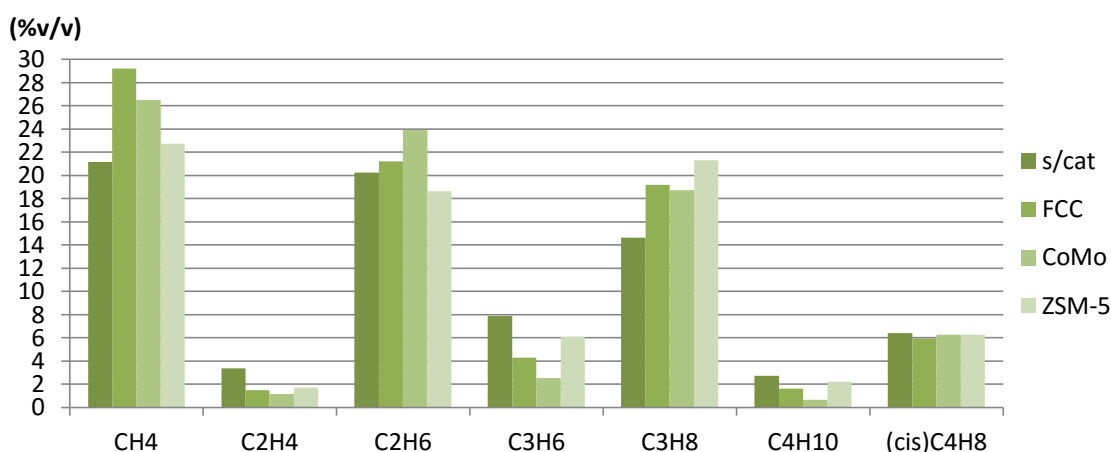


Figura 7.7 - Comparação da percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos constantes no produto gasoso obtido em cada ensaio (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)(Legenda Tabela B.I ANEXO B)

Tal como sucedeu no primeiro grupo, o teor de compostos saturados foi superior ao teor de compostos insaturados, em todos os ensaios. A presença dos catalisadores permitiu, igualmente, uma produção maior, no geral, face ao ensaio não-catalítico. Uma vez mais, sob estas condições experimentais, as reações de saturação parecem ter sido favorecidas. Também neste segundo grupo as concentrações de compostos insaturados (C_2H_4 e C_3H_6) foram superiores no ensaio não catalítico, comparando com os

restantes e as concentrações de cada espécie foram, no geral, superiores ao ensaio não catalítico anterior, sugerindo que um tempo de reação maior possa ter favorecido as reações de *cracking* e portanto conduzir a uma maior produção dos compostos gasosos, tal como mencionado anteriormente.

Neste segundo grupo a concentração de CH_4 foi semelhante aos resultados do primeiro grupo, apresentando, novamente, concentrações superiores nos ensaios catalíticos. O ensaio com FCC, uma vez mais, foi o que apresentou maior concentração deste gás com um valor de 29%(v/v), seguido do ensaio com CoMo, 22 %(v/v) e ZSM-5 com 22 %(v/v).

O estudo de *hydrocracking* de PE, realizado por Walendziewski e Steininger, a 400°C, utilizando um catalisador metálico de Pt (Kunwar *et al*, 2015), obteve uma fração gasosa com compostos C1-C6, com concentrações de CH_4 de 21,1 %(v/v), C_2H_6 de 21,2 %(m/m), C_2H_4 0,1 %(m/m), compostos C3 23,7 %(v/v), compostos C4 20,7 %(v/v), compostos C5 7,3 %(v/v) e compostos C6 3,8 %(v/v). Comparando com os valores obtidos no ensaio com CoMo, constata-se que no presente estudo foram, principalmente, produzidos compostos de cadeia mais curta e obtiveram-se maiores concentrações de CH_4 , C_2H_6 e compostos de cadeia C3.

7.3.2 Propriedades do combustível

A análise das propriedades do combustível gasoso (densidade, poder calorífico superior, Índice de Wobbe e limites de inflamabilidade) será feita comparando o gás produzido, com a presença do H_2 (reagente) e sem a contribuição do mesmo.

7.3.2.1 Densidade

Seguidamente, apresentam-se os valores de densidade da fração gasosa obtida para os dois grupos de ensaios.

7.3.2.1.1 Condições experimentais I

O gráfico da figura 7.8 apresenta os valores de Massa Volúmica de cada fração gasosa, resultante dos vários ensaios sob as condições experimentais I.

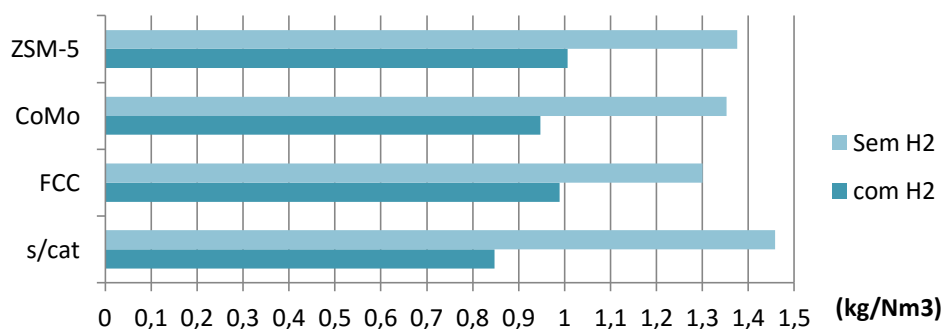


Figura 7.8 - Comparação da densidade dos gases produzidos em cada ensaio com e sem H_2 ($T=430^\circ\text{C}$; $P=2\text{bar}$; $\text{TR}=10\text{min}$)

A MV da fração gasosa está diretamente relacionada com o teor de hidrocarbonetos produzidos e da extensão das reações de descarboxilação e descarbonização em cada ensaio. Considerando o produto diretamente obtido nos ensaios (com H_2), a utilização de catalisadores resultou numa maior formação de compostos gasosos com valores de MV mais elevados, resultando num valor de densidade total maior, em comparação com o ensaio não-catalítico ($0,84 \text{ kg/Nm}^3$). O ensaio onde se obteve um valor de MV superior, foi o ensaio com ZSM-5 com o valor de $1,00 \text{ kg/Nm}^3$, seguido do ensaio com o FCC, $0,98 \text{ kg/Nm}^3$, e do CoMo, $0,94 \text{ kg/Nm}^3$. Os gás obtido poderia ser tratado de modo a retirar o H_2 (reagente) presente no produto gasoso, já que a presença deste composto diminui o valor de MV, resultando em valores de densidade superiores para todos os ensaios, entre $1,3\text{-}1,45 \text{ kg/Nm}^3$.

O teor de H_2 presente nas frações gasosas foi variável e tal é resultado de um consumo menor ou maior deste gás no respetivo ensaio (Figura B.II ANEXO B). Neste grupo de ensaios, o teor de H_2 presente na fração gasosa foi superior no ensaio não-catalítico, sugerindo, como esperado, que a aplicação de catalisadores promove o consumo deste reagente, resultando em valores de MV superiores nas frações gasosas dos ensaios catalíticos, como mencionado.

Comparando com os valores de densidade das várias famílias de gases combustíveis, gás de cidade ($d=0,58$), gás natural ($d=0,65$) e GPL ($d=1,55$) (Mesquita, 2005), os valores obtidos neste estudo (com e sem H_2), não se aproximam do valor de nenhuma das famílias de gases, devendo-se à diferente composição que apresentam.

7.3.2.1.2 Condições experimentais II

O gráfico da figura 7.9 apresenta os valores de MV de cada fração gasosa resultante dos vários ensaios sob as condições experimentais II.

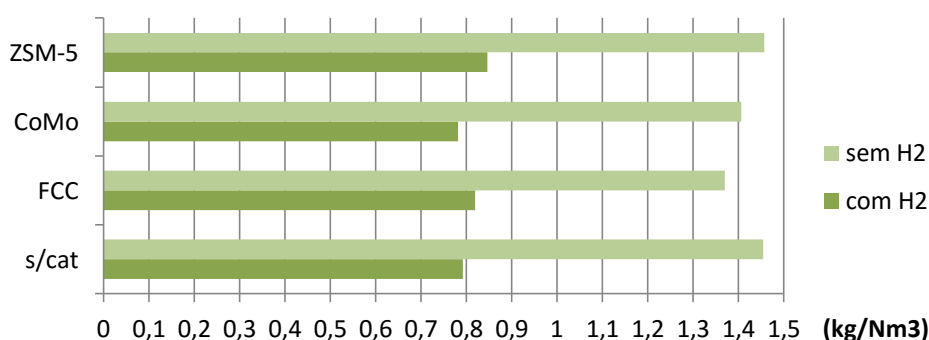


Figura 7.9 - Comparação da densidade dos gases produzidos em cada ensaio com e sem H_2 ($T=390^\circ\text{C}$; $P=6\text{bar}$; $TR=35 \text{ min}$)

Neste segundo grupo, as diferenças entre os valores de MV do produto gasoso (com H_2) não são tão evidentes. O ensaio com ZSM-5, novamente, apresentou um valor de densidade maior de $0,84 \text{ kg/Nm}^3$, seguido do ensaio com FCC $0,81 \text{ kg/Nm}^3$. Os ensaios não-catalítico e com CoMo apresentaram valores de densidade muito similares de $0,79 \text{ kg/Nm}^3$ e $0,78 \text{ kg/Nm}^3$, respetivamente.

Os valores de MV da fração gasosa (com H_2), dos ensaios deste segundo grupo, são todos menores, comparando com os ensaios com o mesmo catalisador realizados nas condições experimentais I. O valor de MV (sem H_2) do ensaio sem catalisador, foi idêntico ao anterior. Igualmente, neste segundo grupo de ensaios, o teor de H_2 no gás produzido foi superior no ensaio não-catalítico (Figura B.III, ANEXO B) em relação aos restantes ensaios catalíticos, sugerindo, novamente, que o consumo do composto reagente é promovido pela presença de catalisadores.

Neste segundo grupo, o teor de H_2 no produto gasoso foi muito superior em relação aos ensaios anteriores, devido ao facto de haver uma disponibilidade maior do reagente, tendo em conta que a pressão inicial de H_2 foi superior.

Tal como no primeiro grupo de ensaios, também neste grupo os valores de densidade não se assemelham ao valor de nenhuma das famílias de gases, justificando-se, novamente, pelas diferenças na composição/concentração de compostos que apresentam.

7.3.2.2 Poder Calorífico Superior

Neste subcapítulo serão apresentados os valores de PCS_G obtidos para os dois grupos de ensaios.

7.3.2.2.1 Condições experimentais I

O gráfico da figura 7.10, faz a comparação dos valores de PCS_G para os vários ensaios realizados sob as condições experimentais I.

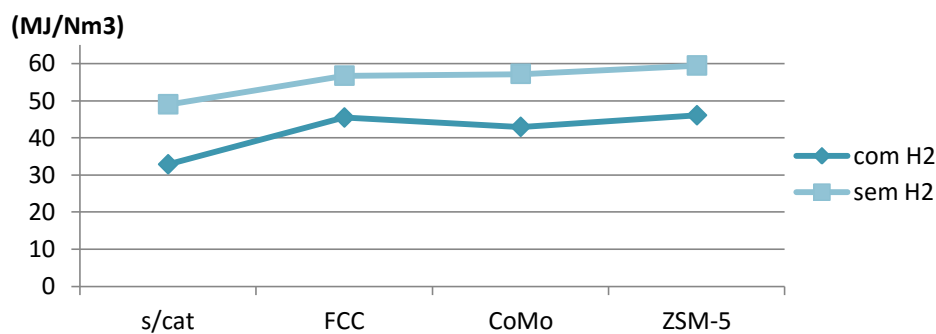


Figura 7.10 - Comparação do PCS_G do produto gasoso obtido em cada ensaio com e sem H_2 ($T=430^\circ C$; $P=2\text{bar}$; $TR=10\text{ min}$)

O valor do PCS_G aumenta ou diminui consoante os gases se encontrem menos ou mais diluídos na presença de H_2 , respetivamente. As duas curvas, para este grupo de ensaios, apresentam o mesmo perfil, considerando ou não a contribuição do H_2 .

Observando as figuras 7.10 e 7.4, constata-se uma relação entre a concentração de compostos gasosos, principalmente hidrocarbonetos e o valor de PCS_G , como esperado. Este valor foi superior nos ensaios onde a formação de hidrocarbonetos foi maior. Todos os ensaios catalíticos, e tendo em conta a contribuição do H_2 , apresentaram um valor de PCS mais elevado, especialmente os ensaios com FCC ($45,4\text{ MJ/Nm}^3$) e ZSM-5 (46 MJ/Nm^3), onde também se observou uma formação maior de hidrocarbonetos e/ou maior extensão nas reações de descarbonização (CO). Com o catalisador bifuncional, o valor de PCS_G de $42,9\text{ MJ/Nm}^3$, foi ligeiramente inferior aos restantes ensaios catalíticos, pela mesma razão indicada, e foi o ensaio onde se obteve um valor mais próximo ao PCS do gás natural, $42,0\text{ MJ/m}^3$ (Mesquita, 2005). O ensaio sem catalisador foi o que apresentou o valor mais baixo, $32,8\text{ MJ/Nm}^3$.

O teor de H_2 , no gás resultante, diminui o valor do poder calorífico, devido ao facto dos gases se encontrarem mais diluídos na mistura. As duas curvas apresentam uma progressão semelhante, com ou sem a contribuição do H_2 .

7.3.2.2 Condições experimentais II

O gráfico da figura 7.11, apresenta os valores de PCS_G calculados para a fração gasosa, resultante dos vários ensaios realizados sob as condições experimentais II.

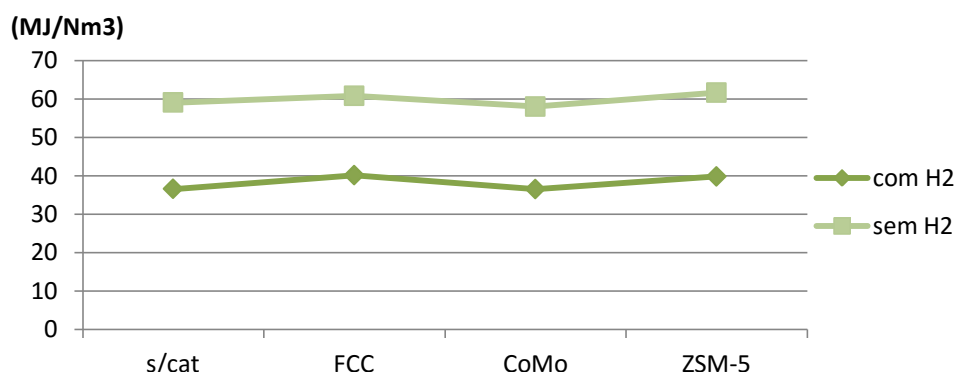


Figura 7.11 - Comparação do PCS_G do produto gasoso obtido em cada ensaio com e sem H₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)

Os valores apresentados neste gráfico seguem a mesma tendência que o anterior. As curvas, com e sem contribuição de H₂, apresentam também o mesmo perfil. Novamente, os ensaios onde a produção de hidrocarbonetos foi maior, apresentaram também um valor de PCS_G maior. Neste segundo grupo, tal como mencionado, o teor de hidrocarbonetos no ensaio não-catalítico, aproximou-se dos restantes ensaios, resultando num valor de PCS_G mais elevado. Neste grupo de ensaios, também os catalisadores de *cracking* apresentaram maiores valores de poder calorífico, concordantes com a produção de hidrocarbonetos e CO observada na figura 7.6. O ensaio com FCC obteve um valor de PCS_G de 40,1 MJ/Nm³ e o ZSM-5 um valor ligeiramente inferior de 39,8 MJ/Nm³.

Neste segundo grupo, o ensaio com CoMo obteve um valor idêntico ao do ensaio sem catalisador, de 36,5 MJ/Nm³ e 36,6 MJ/Nm³ respetivamente, e em concordância também com a produção de compostos gasosos nestes dois ensaios. Os valores obtidos sob estas condições experimentais são todos inferiores ao do gás natural, sendo o mais próximo o valor obtido no ensaio com FCC.

Comparando os valores de PCS_G dos dois grupos, os valores obtidos no segundo grupo são ligeiramente inferiores, à exceção do ensaio não-catalítico, como referido. Isto deveu-se à concentração ligeiramente menor de hidrocarbonetos gasosos em todos os ensaios catalíticos, e também devido ao facto da pressão de H₂ utilizada nestes ensaios ser superior à do primeiro grupo. Consequentemente, traduz-se numa quantidade superior de reagente no produto gasoso, influenciando no valor do poder calorífico.

7.3.2.3 Índice de Wobbe

Seguidamente, apresentam-se os valores obtidos para o Índice de Wobbe Superior para cada ensaio nas respetivas condições experimentais.

7.3.2.3.1 Condições experimentais I

O gráfico da figura 7.12 apresenta os valores de I_W obtidos para o primeiro grupo de ensaios.

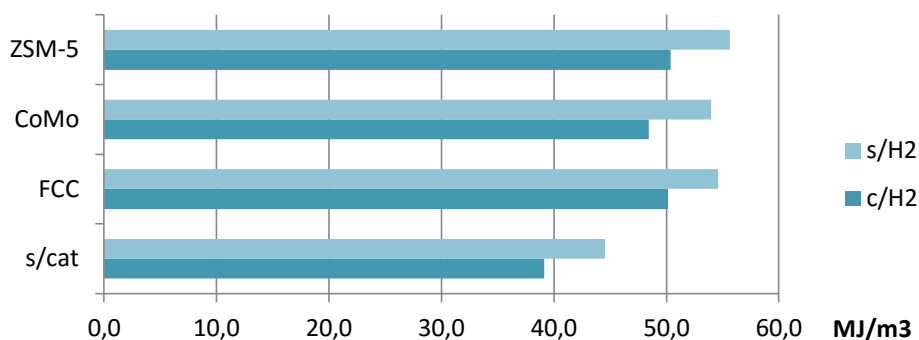


Figura 7.12 - Comparação do Índice de Wobbe Superior do produto gasoso de cada ensaio com e sem H₂ (T=430 °C; P=2bar; TR=10 min)

Os ensaios onde se produziram mais hidrocarbonetos e, conseqüentemente, apresentaram valores mais elevados de PCS_G, serão os que apresentarão, também, um valor de I_w superior, tendo em conta o método de cálculo deste Índice. Tal é confirmado pelo gráfico 7.12, uma vez que foi nos dois ensaios com catalisadores de *cracking*, que se obtiveram os valores superiores e nos quais também se obteve um valor de PCS_G mais elevado, neste grupo de ensaios. O ensaio com ZSM-5 teve um valor de 50,1 MJ/m³ e o ensaio com FCC um valor de 50,4 MJ/m³.

Tendo em conta que o valor do PCS_G é influenciado pela contribuição, ou ausência, do H₂, apresentando valores superiores ou inferiores respetivamente, os valores de I_w apresentarão a mesma tendência.

Considerando todos os valores dos ensaios, com e sem contribuição do H₂, o produto gasoso obtido encontra-se entre 39,1 MJ/m³ < I_w < 55,6 MJ/m³, valores muito próximos dos gases da 2ª família (gases naturais), que apresentam valores entre 39,1 MJ/m³ < I_w < 54,7 MJ/m³ (Mesquita, 2005).

7.3.2.3.2 Condições experimentais II

O gráfico da figura 7.13 apresenta os valores de I_w obtidos para o segundo grupo de ensaios.

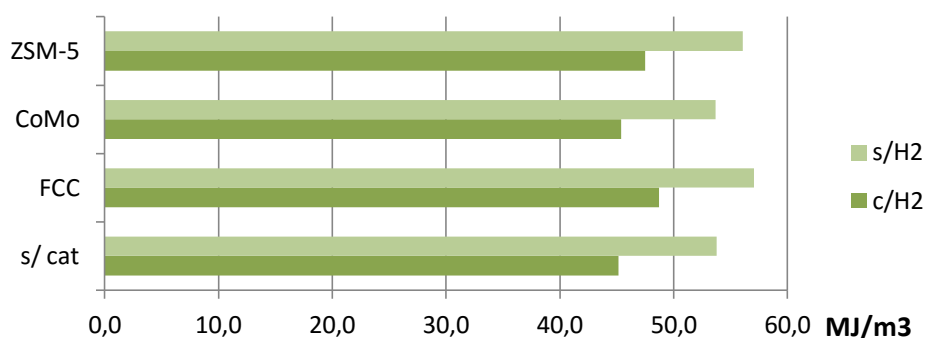


Figura 7.13 - Comparação do Índice de Wobbe Superior do produto gasoso em cada ensaio com e sem H₂ (T=390 °C; P=6bar; TR=35 min)

Neste segundo grupo de ensaios o valor de I_w (com H₂) foi inferior, devido aos valores de PCS_G, ligeiramente mais baixos, consequência de uma concentração ligeiramente menor de hidrocarbonetos no gás produzido, e do teor de H₂ ser superior (pressão inicial mais elevada). Uma vez mais, os ensaios com os catalisadores FCC e ZSM-5 apresentaram os valores mais elevados, como esperado, de 48,7 MJ/m³ e 47,5 MJ/m³, respetivamente. O ensaio não-catalítico apresentou um valor muito semelhante ao ensaio com CoMo, de 45,1 MJ/m³ e 45,4 MJ/m³ respetivamente.

Neste segundo grupo de ensaios os valores de I_w , com contribuição de H_2 , encontram-se entre $45,1 \text{ MJ/m}^3 < I_w < 48,0 \text{ MJ/m}^3$, valores próximos aos dos gases naturais. Os valores de I_w obtidos, sem contribuição de H_2 , $53,7 \text{ MJ/m}^3 < I_w < 57,0 \text{ MJ/m}^3$, são superiores aos gases da 2ª família.

7.3.2.4 Limites de inflamabilidade

Seguidamente, apresentam-se os valores dos limites de inflamabilidade, superior e inferior, para os vários ensaios.

7.3.2.4.1 Condições experimentais I

Os gráficos das figuras 7.14 e 7.15 apresentam os limites de inflamabilidade inferior e superior, respetivamente, para o primeiro grupo de ensaios, com e sem contribuição do H_2 .

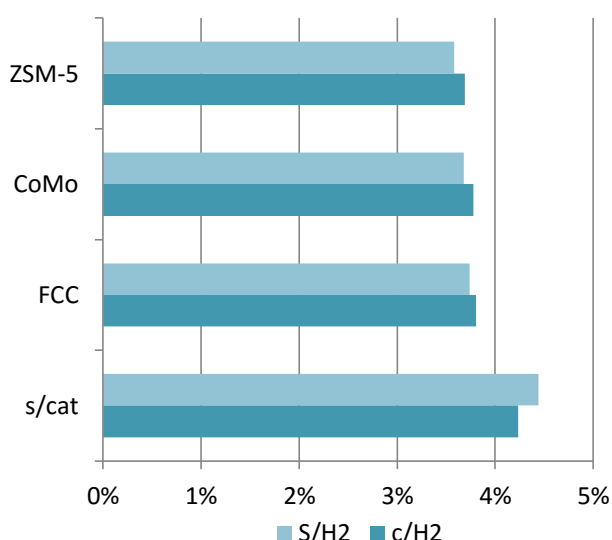


Figura 7.14 - Comparação dos limites de inflamabilidade inferior para cada ensaio com e sem H_2 ($T=430^\circ\text{C}$; $P=2\text{bar}$; $TR=10\text{ min}$)

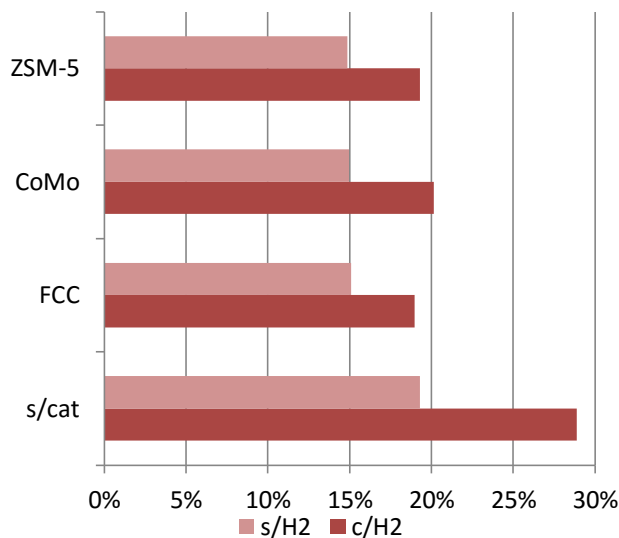


Figura 7.15 - Comparação dos limites de inflamabilidade superior para cada ensaio com e sem H_2 ($T=430^\circ\text{C}$; $P=2\text{bar}$; $TR=10\text{ min}$)

Os limites de inflamabilidade inferior são próximos entre os vários ensaios, com e sem a contribuição do H_2 mas, principalmente, entre ensaios catalíticos $\sim 3,5-3,8\%$. O ensaio não-catalítico é aquele que apresenta um maior valor, ultrapassando os 4%. Os limites de inflamabilidade superior dos ensaios catalíticos, com e sem a contribuição do H_2 , são também muito próximos entre si $\sim 14,8-20\%$, como se pode observar pela figuras 7.15. O ensaio sem catalisador é o que apresenta valores mais elevados, principalmente quando considerada a contribuição do H_2 . Isto deve-se ao facto de uma presença maior de H_2 no final deste ensaio, uma vez que a presença de catalisadores contribui para um maior consumo de reagente, tal como mencionado anteriormente.

Comparando com os limites de inflamabilidade do gás natural, entre 5% e 14% (Mesquita, 2005), apenas os valores dos ensaios catalíticos, e sem H_2 , são aproximados (FCC 3,7-15%, CoMo 3,6-14,9% e ZSM-5 3,5-14,8%).

7.3.2.4.2 Condições experimentais II

Os gráficos das figuras 7.16 e 7.17, apresentam os limites de inflamabilidade, inferior e superior respectivamente, para o segundo grupo de ensaios, com e sem contribuição do H₂.

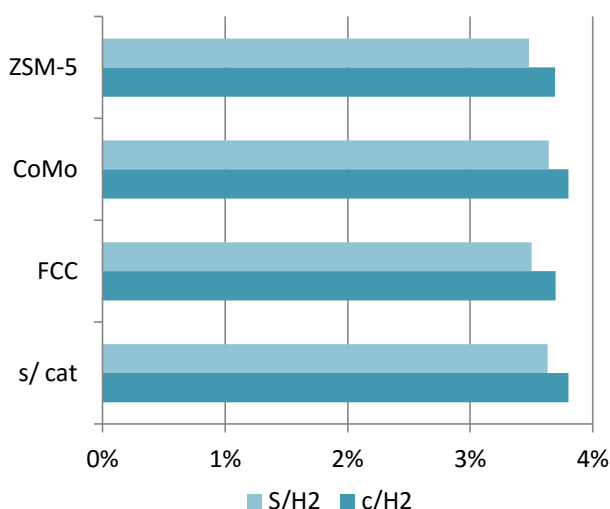


Figura 7.16 - Comparação dos limites de inflamabilidade inferior para cada ensaio com e sem H₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)

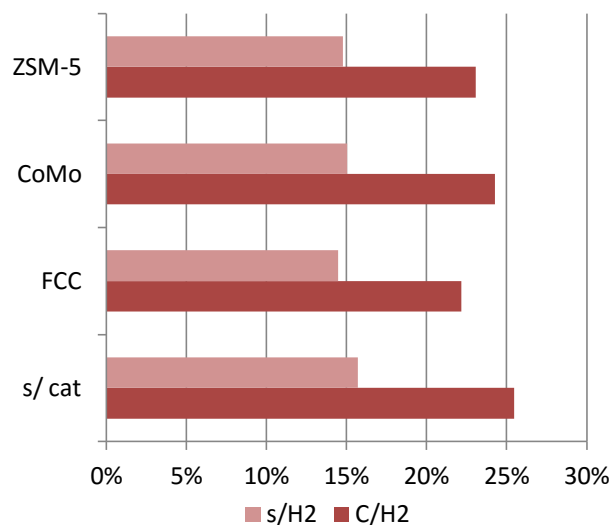


Figura 7.17 - Comparação dos limites de inflamabilidade superior para cada ensaio com e sem H₂ (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)

Os limites de inflamabilidade inferior são, novamente, próximos entre os vários ensaios, com e sem a presença do H₂. Neste segundo grupo de ensaios, os limites de inflamabilidade são próximos entre si. Todos os valores dos vários ensaios se encontram, neste segundo grupo, entre 3,4-3,8%. Os limites de inflamabilidade superior dos vários ensaios, com e sem a contribuição do H₂, são igualmente próximos entre si, com valores ~14,4-25%, como se pode observar pela figura 7.17. O ensaio sem catalisador é o que apresenta valores ligeiramente mais elevados, principalmente quando considerada a contribuição do H₂, devido ao teor deste gás na fração gasosa obtida, como mencionado.

Ainda que o limite de inflamabilidade superior seja um pouco mais elevado, comparando com os limites do gás natural e não tendo em conta a contribuição do H₂, neste segundo grupo todos os ensaios apresentaram valores próximos entre si. No ensaio não-catalítico a zona de combustão encontra-se entre 3,6-15,6%, no ensaio com FCC entre 3,5-14,4%, com CoMo entre 3,6-15% e com ZSM-5 entre 3,4-14,7%.

7.4 Análise da fração líquida

7.4.1 Composição da fração líquida

Seguidamente, será analisada a composição da fração líquida obtida em cada ensaio, sendo esta composta por n-parafinas de cadeia C5-C25, n-olefinas de cadeia C6-C20 e n-aromáticos de cadeia C6-C9.

7.4.1.1 Condições experimentais I

A comparação do efeito da presença de cada catalisador na formação dos vários compostos (n-parafinas, n-olefinas e n-aromáticos), na fração líquida de cada ensaio, realizado sob as condições experimentais I, pode ser observada na figura 7.18.

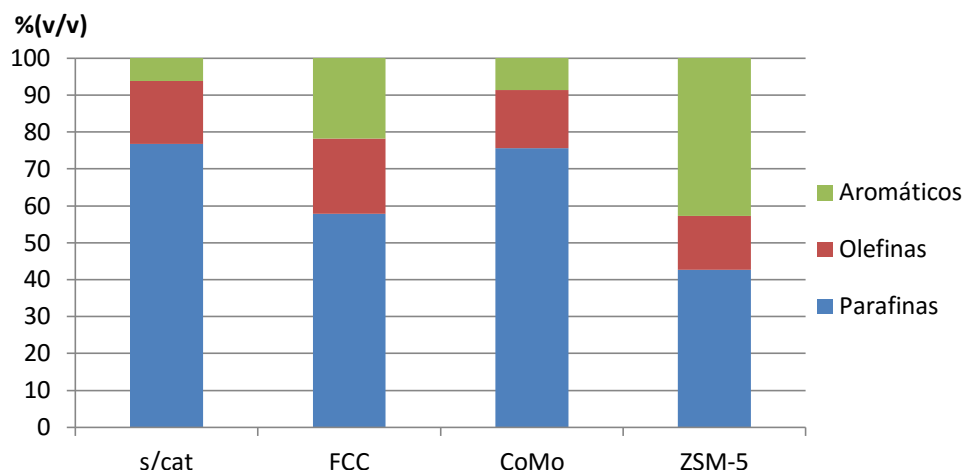


Figura 7.16 - Comparação da composição volumétrica relativa de n-parafinas, n-olefinas e n-aromáticos na fase líquida produzida em cada ensaio (T=430°C; P=2bar; TR=10 min)

O ensaio não-catalítico e o ensaio com CoMo, são os que apresentam teores mais próximos de hidrocarbonetos. O conteúdo de compostos aromáticos aumentou nos ensaios catalíticos, apresentando um aumento mais acentuado nos ensaios com os catalisadores de *cracking*, FCC e ZSM-5. É, principalmente, no ensaio com ZSM-5 que existe uma maior formação destes compostos, sendo este resultado concordante com a literatura (Ofoma, 2006; Uçar *et al*, 2002; Barradas, 2013), atribuindo-se a formação de mais compostos aromáticos e insaturados à sua estrutura porosa. Os compostos aromáticos poderão ser também resultado de reações de ciclização nos sítios ácidos e/ou tempos de residência mais longos dentro dos poros do zeólito (Liu *et al*, 1996). O catalisador de FCC apresenta também um zeólito (faujasite) na sua composição (Guisnet *et al*, 2008), podendo também ser a causa de uma formação de aromáticos mais elevada. Para além da estrutura porosa que apresentam, o conteúdo mais elevado de compostos insaturados, nestes dois ensaios, pode ser atribuído, também, à ocorrência de reações de aromatização de compostos já saturados (Barradas, 2013).

As reações de hidrogenação/saturação dos compostos são facilitadas pela presença de sítios metálicos (Aguado e Serrano, 1999), assim, o catalisador que permitiu uma maior produção de n-parafinas foi o catalisador bifuncional, apresentando um teor de 75,6% (v/v), valor muito próximo do ensaio não-catalítico, 76,7%(v/v). O ensaio com ZSM-5 apresentou um teor de 42,7%(v/v) de n-parafinas, seguido do ensaio com FCC, 57,7% (v/v). A distribuição de hidrocarbonetos na fração líquida, comparando ensaios catalíticos e sem catalisador, e considerando que o ensaio não-catalítico apresentou resultados mais vantajosos no geral (compostos mais saturados), pode ser atribuída à presença de contaminantes na MP, ou água formada nos ensaios, que causassem a desativação dos catalisadores (Uçar *et al*, 2002; Knothe, 2010), para além da diferente natureza que os catalisadores apresentam e a atividade dos mesmos, sob as condições experimentais utilizadas, pode não ter sido beneficiada. Era esperado um resultado melhor, principalmente no ensaio catalisado por CoMo, já que se trata de um catalisador bifuncional, ao qual são atribuídas reações de hidrogenação e *hydrocracking* mais intensas. No estudo de Kuznetsov *et al*, foram produzidas principalmente n-parafinas C7-C13, 75%(v/v), sendo um teor de parafinas próximo ao valor obtido no ensaio com CoMo e não-catalítico.

Segundo a Diretiva 2003/17/CE, ANEXO I, os limites máximos nas especificações ambientais no conteúdo de hidrocarbonetos para os combustíveis de mercado, do tipo gasolina, são distribuídos da seguinte forma: olefinas 18,0%(v/v), aromáticos 42,0%(v/v) e benzeno 1,0%(v/v).

Os conteúdos de compostos aromáticos nos ensaios: não-catalítico (6,1%(v/v)), com FCC (21,8%(v/v) e CoMo (8,6%(v/v)), são consideravelmente inferiores ao limite máximo referido. Apenas o ensaio realizado com ZSM-5, apresenta um valor ligeiramente acima do limite (42,8%(v/v)). O valor mais elevado de compostos aromáticos no ensaio com zeólito, é concordante com a literatura (Ofoma, 2006; Barradas, 2013). Os n-aromáticos presentes na fração líquida de cada ensaio, do primeiro grupo, podem ser observados na figura 7.19. Em todos os ensaios a concentração de n-benzeno, C_6H_6 , (hidrocarboneto aromático cuja libertação na atmosfera acarreta consequências para a saúde pública), é inferior ao limite máximo referido, apresentando, para estes ensaios, valores entre 0-0,52 %(v/v). Os ensaios onde se observaram maiores concentrações de compostos aromáticos, principalmente tolueno, (C_7H_8), etilbenzeno (C_8H_{10}) e mesitileno (C_9H_{12}) foram os ensaios catalisados por FCC e ZSM-5. O ensaio que apresentou menor concentração destes compostos foi o ensaio não-catalítico.

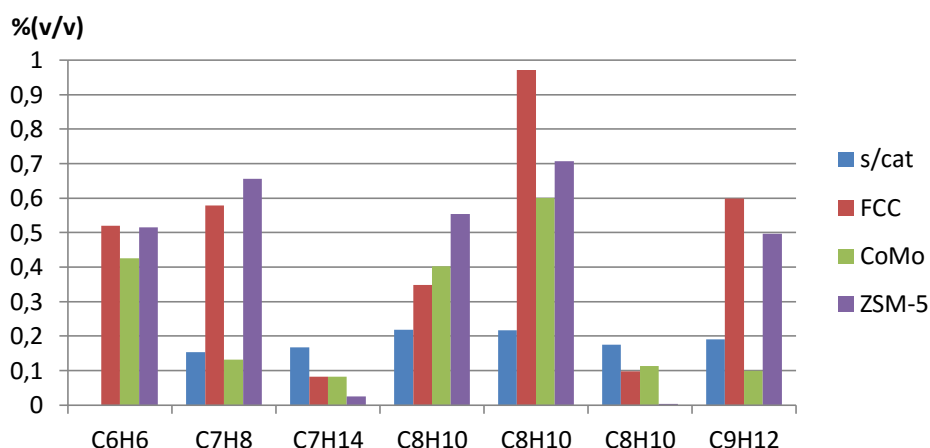


Figura 7.17 - Composição volumétrica relativa dos n-aromáticos presentes na fração líquida nos ensaios sob as condições experimentais I ($T=430^{\circ}C$; $P=2bar$; $TR=10\ min$) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).

As espécies de n-alcanos, constituintes da fração líquida obtida para os ensaios do primeiro grupo, podem ser observadas na figura 7.20. Observa-se um teor mais elevado de n-parafinas entre n-C5 e n-C15 para todos os ensaios, mas principalmente acentuado entre n-C5 e n-C11. Seria esperado um teor mais elevado de compostos de cadeia mais curta, nos ensaios com catalisadores de *cracking* comparando com os restantes ensaios, devido à natureza que apresentam (Knothe, 2010), mas é principalmente nos ensaios não-catalítico e catalisado por CoMo que se observam os teores mais elevados de compostos saturados de cadeia mais curta. Tal poderá dever-se ao rendimento mais baixo de n-parafinas observado nos ensaios com FCC e ZSM-5, que poderão ter sofrido reações de aromatização nestes ensaios, como mencionado anteriormente. No ensaio com catalisador bifuncional, observou-se principalmente a formação de compostos n-C5, n-C6 e n-C7. No ensaio com ZSM-5, observa-se que o teor de cada espécie de n-parafinas é muito mais baixo, comparando com os restantes ensaios, podendo tal ser atribuído ao facto de terem sido produzidos mais compostos insaturados com este catalisador, como observado anteriormente. Neste mesmo ensaio não há produção de n-parafinas para além de n-C20. Apenas no ensaio não-catalítico se produziram os composto n-C21 e n-C25.

Comparando novamente com o estudo de *Kuznetsov et al*, constata-se que nos presentes ensaios se produziram maioritariamente compostos mais leves de cadeia mais curta, já que existe uma produção superior de n-C5 e n-C6, enquanto que no estudo referido, a fração líquida era composta

principalmente por compostos de cadeia C7-C13 (75% como mencionado), sugerindo reações de *cracking* mais intensas em todos os ensaios do presente estudo. O teor mais elevado de compostos na gama C7-C13 é observado no ensaio não-catalítico 34%(v/v), seguido do ensaio catalisador por CoMo 32,4%(v/v), enquanto que os ensaios catalisados por FCC e ZSM-5 obtiveram teores entre 17,9-26,7%(v/v), sendo o valor mais elevado observado no FCC. Os teores de n-parafinas de cadeia C5-C6, no total de compostos da fração líquida, foram de 34%(v/v) para o CoMo, 31,5%(v/v) para o ensaio não-catalítico, 26,7%(v/v) para o FCC e 22,4%(v/v) para ZSM-5. No entanto, no presente estudo houve formação de n-parafinas até n- C25, e no estudo mencionado não foi reportada a formação de n- alcanos para além de n-C13, como referido.

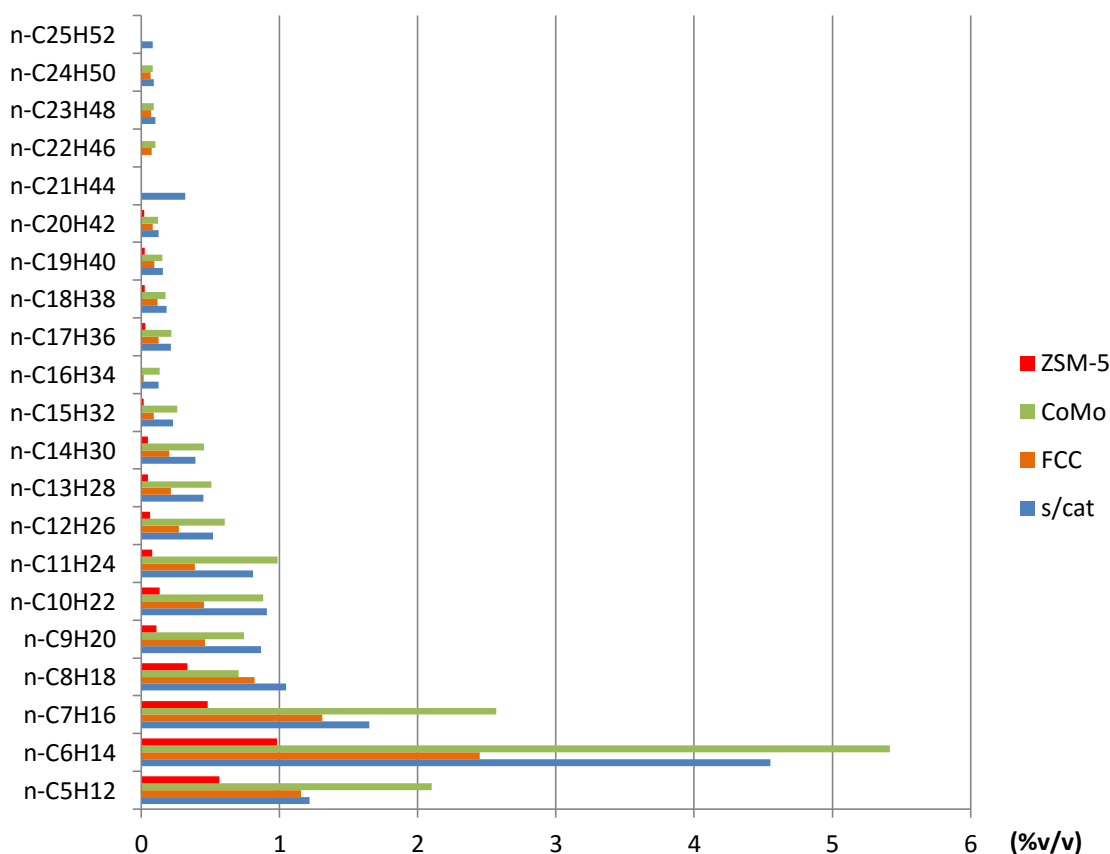


Figura 7.18 - Percentagem volumétrica relativa das espécies de n-alcanos nos vários ensaios (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda na Tabela B.I, ANEXO B)

A figura 7.21 apresenta os teores de n-olefinas presentes na fração líquida do primeiro grupo de ensaios. As concentrações de n-olefinas presentes na fração líquida dos vários ensaios, seguem a mesma tendência que as concentrações de n-parafinas, isto é, há um maior teor de compostos de cadeia mais curta (C6-C12), principalmente hexeno (C₆H₁₂), tolueno (C₇H₁₄) e octeno (C₈H₁₆). O teor de n-olefinas no ensaio realizado com FCC é ligeiramente superior ao limite estipulado na diretiva (20,4% (v/v)). No entanto, o mesmo documento refere que a gasolina normal sem chumbo pode ser comercializada com um teor máximo de olefinas de 21 % (v/v), sendo aceitável o valor obtido no referido ensaio. Os restantes ensaios apresentam teores de olefinas dentro dos valores ideais, entre 14,5-17,1 % (v/v), sendo aqui o ensaio não-catalítico o que apresenta uma concentração maior e o ZSM-5 o que apresenta o valor mais baixo.

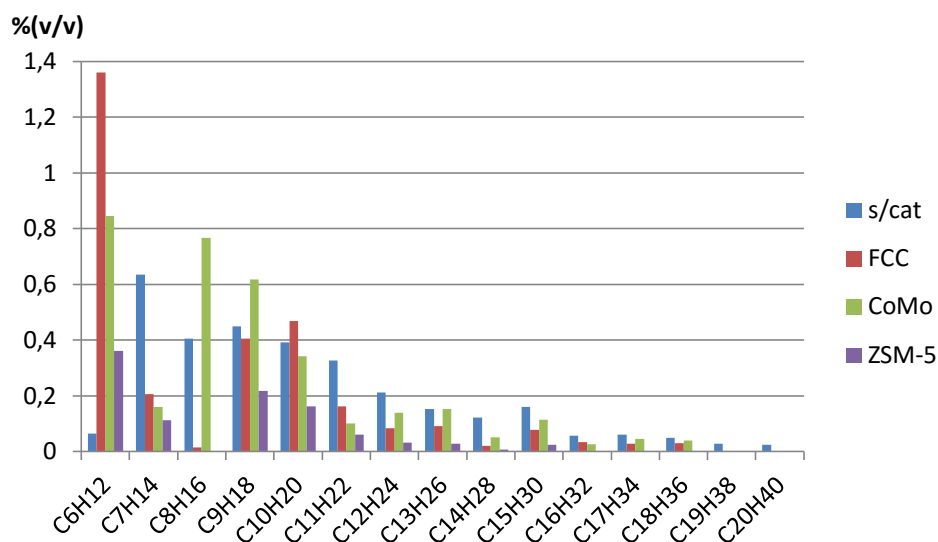


Figura 7.19 - Composição volumétrica relativa das n-olefinas presentes na fração líquida nos ensaios sob as condições experimentais I (T=430°C; P=2bar; TR=10 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).

Para esta análise ser completa, deviam ser analisados os teores de compostos oxigenados, na fração líquida obtida em cada ensaio, de modo a permitir uma conclusão a respeito das limitações máximas ambientais referidas na norma, para além de outros parâmetros físico-químicos.

7.4.1.2 Condições experimentais II

A comparação do efeito da presença de cada catalisador na formação dos vários compostos (n-parafinas, n-olefinas e n-aromáticos), na fração líquida de cada ensaio, do segundo grupo, pode ser observada na figura 7.22.

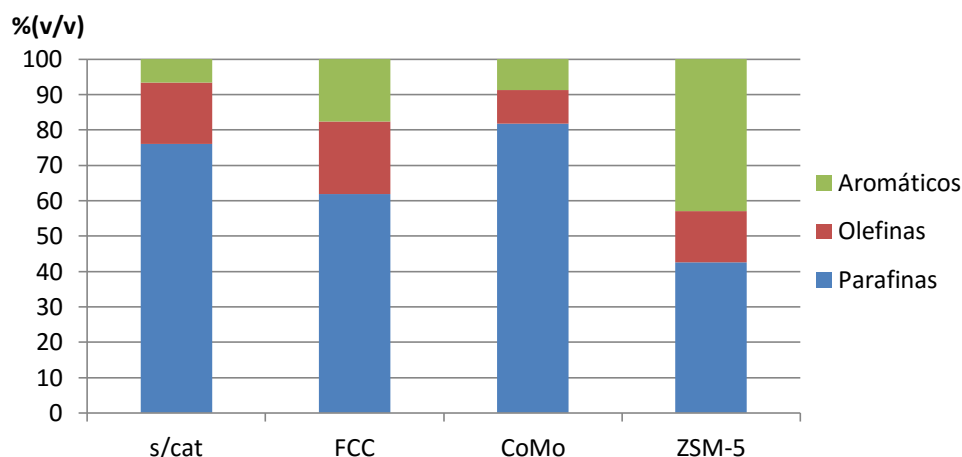


Figura 7.20 - Comparação da composição volumétrica relativa de n-parafinas, n-olefinas e aromáticos na fase líquida produzida em cada ensaio (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)

O conteúdo de hidrocarbonetos nestes ensaios, sob as condições experimentais II é semelhante ao analisado anteriormente. Novamente, os ensaios não-catalítico e com catalisador bifuncional apresentam teores de hidrocarbonetos similares e os ensaios catalíticos apresentam uma vez mais concentração de aromáticos superior ao ensaio sem catalisador. A concentração mais elevada destes compostos nos ensaios catalisados por FCC e ZSM-5 justifica-se novamente pela composição e estrutura que apresentam e pela possibilidade de terem ocorrido reações de aromatização de compostos já saturados (Barradas, 2013), como mencionado.

Estas condições experimentais parecem ter facilitado a formação de compostos saturados no ensaio com CoMo, uma vez que neste ensaio o teor de n-parafinas foi de 81,7%(v/v), superior em cerca de 6 pontos percentuais face ao ensaio realizado nas condições anteriores. Uma maior disponibilidade de H₂, junto do catalisador, e um tempo de reação superior, talvez possam justificar uma intensificação nas reações de hidrogenação neste ensaio. Também no ensaio catalisado por FCC observa-se um aumento no teor de compostos saturados, apresentando este ensaio o valor de 61,8%(v/v) de n-parafinas, superior ao ensaio catalítico homólogo, em 4 pontos percentuais. Para o ensaio não-catalítico e catalisado por ZSM-5, a alteração de condições experimentais parece não ter influenciado significativamente o conteúdo de compostos saturados, apresentando desta vez os valores 76,1%(v/v) e 42,6%(v/v), respetivamente. O teor de compostos saturados inferior nos ensaios com catalisadores de *cracking*, dever-se-à, talvez à ausência de função metálica que permita catalisar as reações de hidrogenação nestes ensaios (Uçar *et al*, 2002), como referido anteriormente. Tal como no primeiro grupo, e tendo em conta os teores mais elevados de n-alcanos e teores inferiores de n-alcenos e aromáticos, a fase ativa de CoMo/Al₂O₃ parece mostrar-se superior, em todos o ensaios, para catalisar as reações de hidrogenação, comparando com os catalisadores de *cracking*, como esperado, pela presença de função metálica (Ding *et al*, 1997), resultando em concentrações mais desejadas dos respetivos compostos.

A concentração de aromáticos, nestes ensaios, é semelhante aos ensaios anteriores apresentando o teor de 17,5 %(v/v) com FCC, 8,8%(v/v) com CoMo, 42,9% (v/v) com ZSM-5 e 6,6%(v/v) no ensaio não-catalítico. Novamente, o ensaio realizado na presença de ZSM-5, apresenta o maior teor de aromáticos, ligeiramente superior ao estipulado pelo limite máximo nas especificações ambientais. O ensaio catalisado por FCC foi o único onde se observou uma diminuição no teor destes compostos, em cerca de 4 pontos percentuais. A figura 7.23 apresenta os n-aromáticos presentes na fração líquida dos ensaios do segundo grupo. Neste grupo de ensaios, o teor de n-benzeno na fração líquida, é também inferior ao especificado na Diretiva 2003/17/CE, ANEXO I, apresentando valores entre 0-0,32 % (v/v), inferiores até aos ensaios anteriores. Também neste segundo grupo de ensaios, se observam concentrações de compostos aromáticos superiores nos ensaios catalíticos em relação ao ensaio sem catalisador. As concentrações apresentadas neste segundo grupo, para todas as espécies de n-aromáticos, são inferiores às apresentadas no primeiro grupo. Os ensaios catalisados por FCC e ZSM-5 apresentam concentrações maiores destes compostos, no entanto, ao contrário do que sucedeu no primeiro grupo, o ensaio catalisado por CoMo apresenta concentrações mais elevadas de n-benzeno (C₆H₆) e mesitileno (C₉H₁₂) em relação aos restantes ensaios, e apresenta concentrações mais próximas, no geral, aos outros dois ensaios catalíticos.

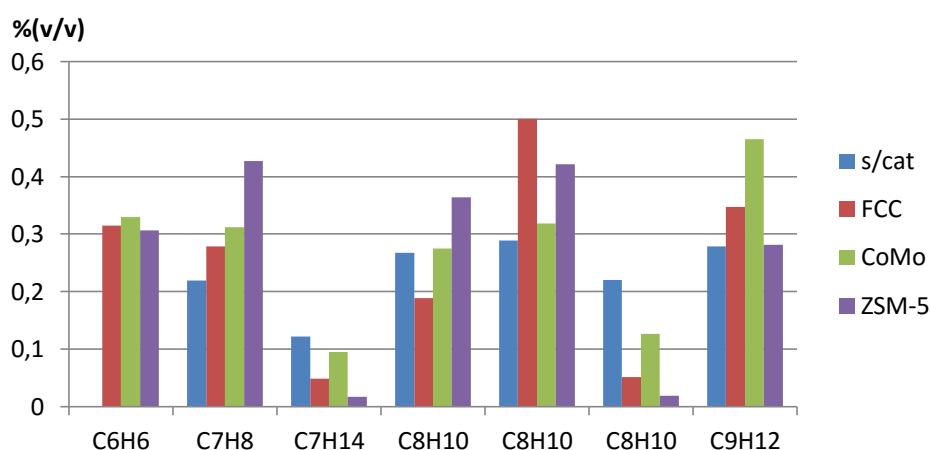


Figura 7.21 - Composição volumétrica relativa dos n-aromáticos presentes na fracção líquida nos ensaios sob as condições experimentais II (T=390°C; P=6bar; TR=35 min) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).

O gráfico da figuras 7.24 apresenta as espécies de n-parafinas presentes na fração líquida de cada ensaio do segundo grupo.

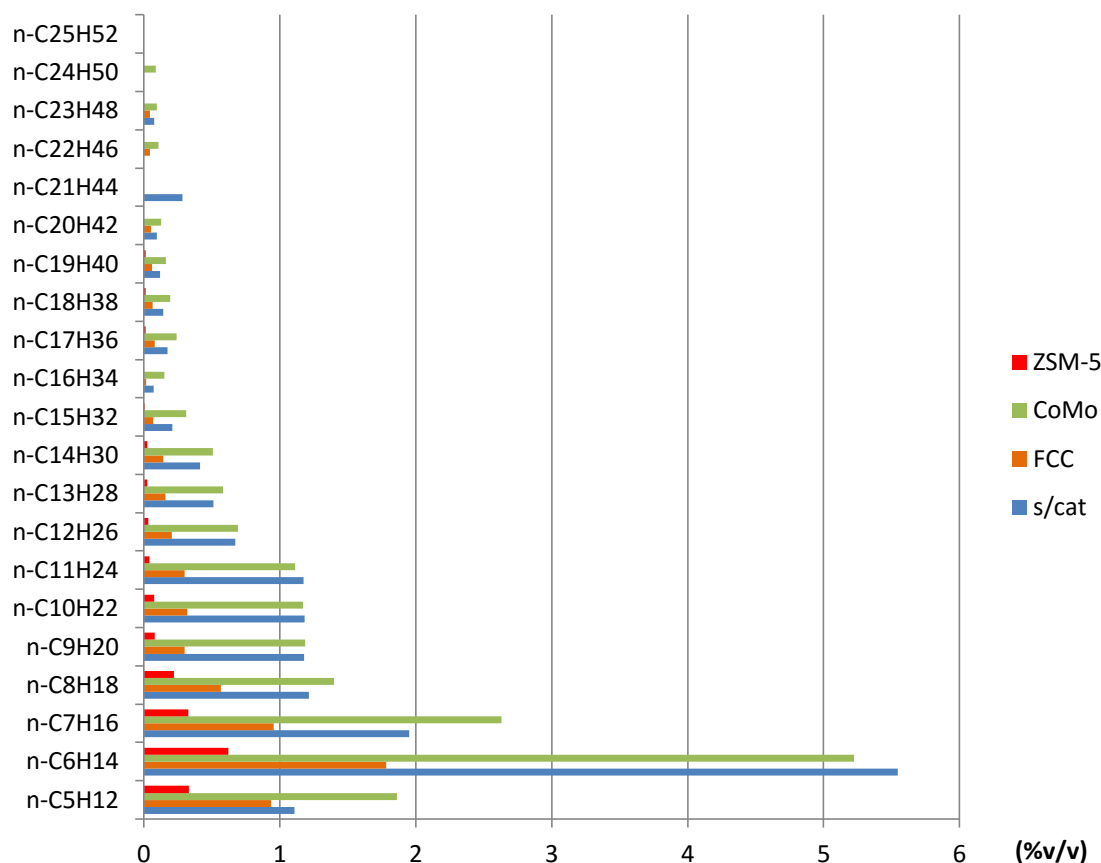


Figura 7.22 - Percentagem volumétrica relativa das espécies de n-alcanos nos vários ensaios ($T=390^{\circ}\text{C}$; $P=6\text{bar}$; $\text{TR}=35\text{ min}$) (Legenda na Tabela B.I, ANEXO B)

Sob as condições experimentais II, verifica-se a mesma tendência observada anteriormente. Em todos os ensaios se observam, novamente, teores superiores de n-parafinas de cadeia mais curta, principalmente entre n-C5 e n-C11 e desta vez com concentrações mais elevadas de n-C6 e n-C7. A formação de n-hexano (C_6H_{14}) parece ter sido favorecida no segundo ensaio não-catalítico ao contrário dos restantes ensaios. Um tempo de reação maior, parece ter favorecido as reações de *cracking* para formar compostos mais leves de cadeia mais curta (Ramdoss e Terrer, 1998), tal parece verificar-se neste segundo grupo de ensaios, uma vez que a concentração de compostos de cadeia n-C5-C13, foi superior em todos os ensaios. Os ensaios não-catalítico e catalisado por CoMo apresentam concentrações de compostos próximas. Novamente, o ensaio catalisado pelo zeólito apresenta os teores mais baixos em todas as espécies de n-alcanos, devido ao facto deste ensaio ter produzido maioritariamente compostos aromáticos na fração líquida, e portanto a concentração de n-parafinas ser menor.

Comparando estes resultados, mais uma vez, ao estudo de *Kuznetsov et al*, verifica-se novamente uma concentração mais elevada de compostos mais leves, de cadeia mais curta, já que existe uma produção considerável de n-C5 e n-C6. No estudo referido, a fração líquida foi composta maioritariamente por compostos de cadeia C7-C13 (75%) como referido. O teor mais elevado de compostos, na gama C7-C13, é observado no ensaio com CoMo 40%(v/v), seguido do ensaio sem catalisador 37,2% (v/v). Nos ensaios catalisados por FCC e ZSM-5 obtiveram-se teores entre 18,7-28,4%(v/v), sendo o valor mais elevado de novo observado no FCC. Comparando com os ensaios do primeiro grupo, estas condições experimentais parecem ter favorecido a formação de parafinas na gama mencionada. Os teores de n-parafinas de cadeia C5-C6, no total de compostos na fração líquida, foram de 32,4%(v/v) para o

CoMo, 31,5%(v/v) para o ensaio não-catalítico, 27,5%(v/v) para o FCC e 22 %(v/v) para ZSM-5. Neste grupo de ensaios houve, também, formação de n-parafinas até n-C24, ainda que com concentrações menores, comparando com o grupo anterior, e no estudo mencionado não foi reportada a formação de n-alcanos para além de n-C13, como mencionado anteriormente.

Os teores de n-olefinas presentes na fração líquida do segundo grupo de ensaios estão apresentados na figura 7.25. À semelhança do observado no primeiro grupo de ensaios, também se observaram concentrações mais elevadas de n-olefinas de cadeia mais curta (C6-C12), sendo o composto n-hexeno (C_6H_{12}) o que apresenta os teores mais elevados em todos os ensaios. O ensaio realizado com FCC apresenta um teor de olefinas de 20,6 %(v/v), uma vez mais, ligeiramente superior ao estipulado na referida diretiva, mas aceitável. O teor de olefinas na presença do catalisador CoMo, apresenta o valor mais baixo de todos os ensaios realizados, apresentando um teor de 9,5 %(v/v), inferior em 6 pontos percentuais face ao anterior. O ensaio não-catalítico apresenta um teor de olefinas de 17,3%(v/v) e com ZSM-5 o valor de 14,5 %(v/v), idênticos aos ensaios catalíticos homólogos.

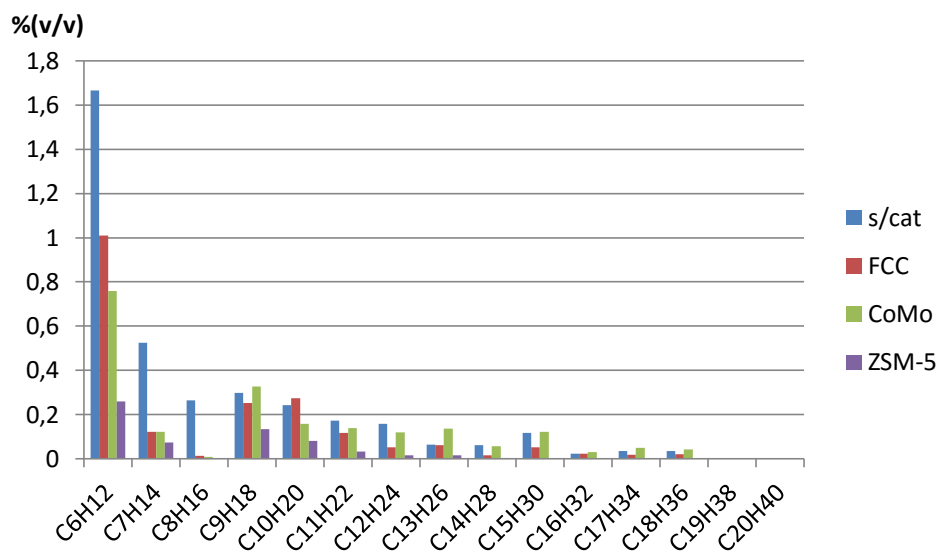


Figura 7.23 - Composição volumétrica relativa das n-olefinas presentes na fracção líquida nos ensaios sob as condições experimentais II ($T=390^{\circ}\text{C}$; $P=6\text{bar}$; $TR=35\text{ min}$) (Legenda Tabela B.I ANEXO B).

7.4.2 Gama de compostos

Na figura 7.26 apresenta-se o teor de compostos na gama da gasolina (aromáticos, olefinas e parafinas de cadeia C5-C12) e do gasóleo (aromáticos, olefinas e parafinas de cadeia C13-C20) (Sriningsih *et al*, 2014), na fração líquida obtida em todos os ensaios deste estudo.

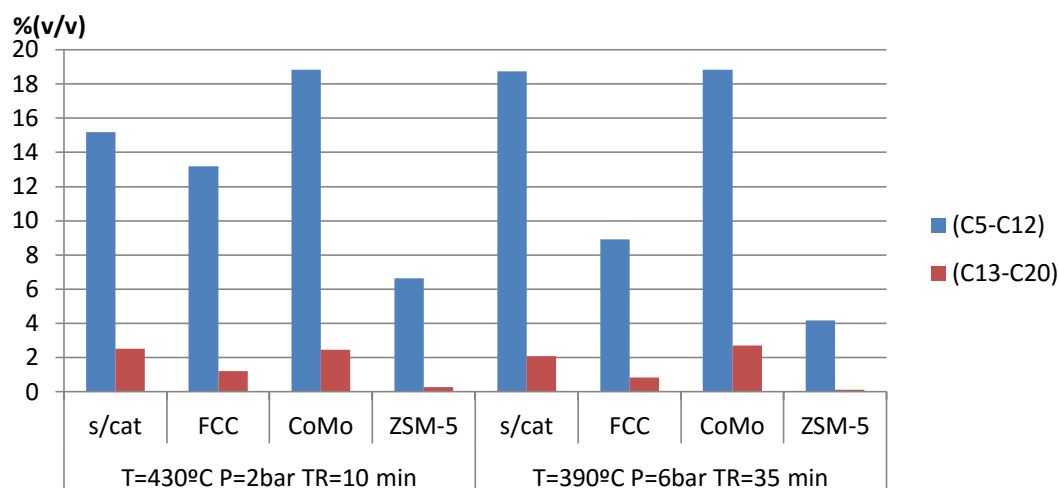


Figura 7.24 - Seletividade dos compostos na gama da gasolina (C5-C12) e na gama do gasóleo (C13-C20) em todos os ensaios

Para todos os ensaios se observa que a formação de compostos se encontra maioritariamente na gama da gasolina (C5-C12), como seria exptável, uma vez que em todos os estudos consultados usando PE como MP de estudo (tabela 4.1), a gama de compostos do produto líquido é principalmente < C14. Observando o presente gráfico, e tendo em conta a análise anterior, os ensaios que apresentam um teor de compostos C5-C12 superior, foram os ensaios não-catalíticos e os ensaios catalisados por CoMo, nos dois grupos de ensaios, estando em concordância com os gráficos de 7.19 a 7.25. Nos ensaios com FCC e ZSM-5, observa-se uma concentração maior nos compostos da gama da gasolina, podendo-se atribuir ao facto de serem dois catalisadores que promovem reações de *cracking*, resultando em compostos de cadeia mais curta (Knothe, 2010) e portanto um maior teor de C5-C12, como é observado, e um menor teor na gama do gasóleo. Nos dois ensaios catalisados por ZSM-5, a concentração de compostos C13-C20 é praticamente inexistente. Nos ensaios catalisados por CoMo há uma maior concentração de compostos na gama C13-C20, podendo-se atribuir ao facto de ser um catalisador que promove reações de *cracking* menos severas (Barradas, 2013) e portanto um teor mais elevado de compostos de cadeia mais longa, face aos outros ensaios. Os conteúdos detalhados de compostos C5-C12 e C13-C20, podem ser observados nas figuras B.IV E B.V, do ANEXO B, respetivamente.

As duas condições experimentais parecem não ter afetado o teor de compostos, nas duas gamas, nos ensaios catalisados por CoMo, observando-se apenas um valor ligeiramente superior na gama C13-C20 no segundo ensaio. As condições experimentais II, parecem ter favorecido a produção de compostos C5-C12 no ensaio não-catalítico, ao contrário dos ensaios com catalisadores de *cracking* para os quais as primeiras condições experimentais parecem ter favorecido a formação de compostos de cadeia mais curta (gasolina).

No estudo realizado por *Sriningsih et al*, de *hydrocracking* de óleo de pirólise de PE, utilizando vários catalisadores bifuncionais (tabela 4.1), o catalisador que promoveu uma maior formação de compostos na gama da gasolina foi o catalisador bifuncional, CoMo/Z, à semelhança do presente estudo.

No gráfico da figuras 7.27 observa-se a percentagem total de compostos nas duas gamas (gasolina e gasóleo) na fração líquida produzida nos vários ensaios.

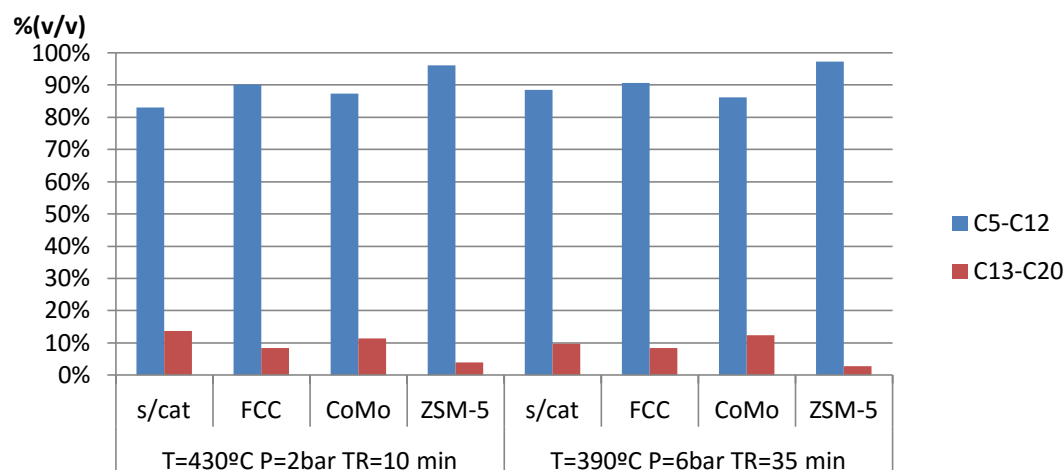


Figura 7.25 - Percentagem total de compostos na gama da gasolina (C5-C12) e do gasóleo (C13-C20) na fração líquida produzida em todos os ensaios

A percentagem total de compostos na gama da gasolina, para todos os ensaios, apresentou valores entre 82-97%, tendo sido maior nos ensaios com FCC e ZSM-5, os quais apresentaram teores mais baixos de compostos de cadeia mais longa, conforme mencionado anteriormente. Na gama C13-C20, a percentagem total apresentou valores entre 3-13%, tendo sido superior nos ensaios não catalítico e catalisado por CoMo.

O mencionado estudo realizado por *Sriningsih et al*, a 350°C (tabela 4.1) e com o catalisador CoMo/Z, (ressalvando-se que o reator, o processo e as condições não foram as mesmas) obteve uma percentagem de 71,49% de compostos na gama C5-C12 e 28,52% na gama C13-C20. Comparando estes valores com os valores obtidos no segundo ensaio catalisado por CoMo/Al₂O₃, a percentagem de compostos na gama da gasolina foi superior em cerca de 16 pontos percentuais e a percentagem de compostos de cadeia mais longa na gama C13-C20, foi inferior em cerca de 15 pontos percentuais.

7.4.3 Curvas de destilação

Seguidamente serão analisadas as curvas de destilação obtidas para os ensaios dos dois grupos experimentais.

7.4.3.1 Condições experimentais I

O gráfico da figura 7.28 apresenta as curvas de destilação do produto líquido dos ensaios do primeiro grupo e a comparação com as curvas de destilação da gasolina e gasóleo.

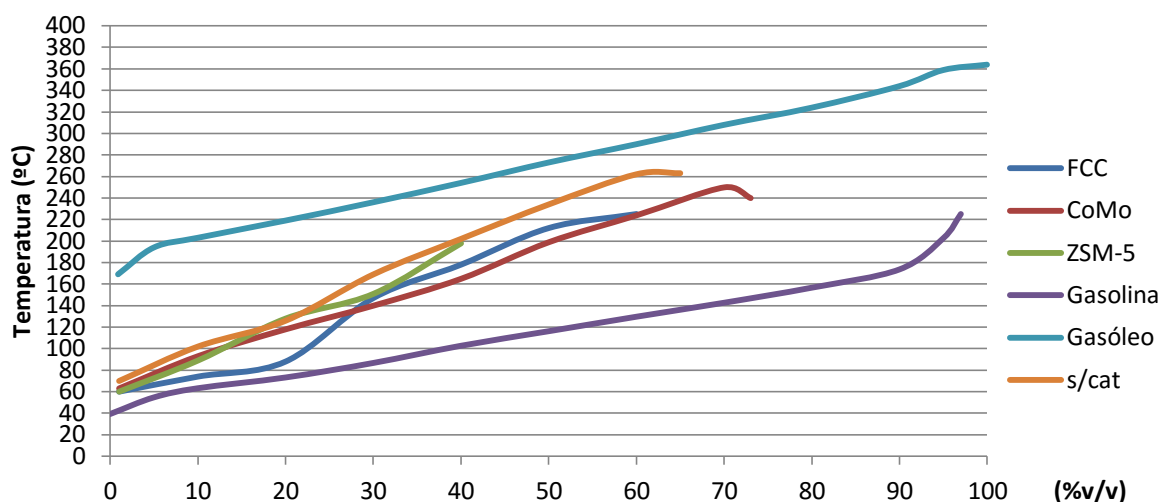


Figura 7.26 - Comparação das curvas de destilação obtidas em cada ensaio com as curvas da gasolina e gasóleo para $T=430^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{bar}$, $TR=10\text{ min}$

As curvas de destilação dos vários ensaios encontram-se entre as curvas de destilação da gasolina e do gasóleo. Observando a figura, e tendo em conta que nenhuma das curvas segue exatamente o perfil da curva da gasolina, ou do gasóleo, estas sugerem que os compostos constituintes da fração líquida estejam entre as duas gamas, apresentando compostos com pontos de ebulição entre 35° e 185°C , correspondendo à gama de gasolina, e pontos de ebulição entre 185° e 290°C , correspondendo aos pontos de ebulição dos compostos na gama do gasóleo leve (Kunwar *et al*, 2015). As curvas de destilação são concordantes com o gráfico da figura 7.26 tendo sido observado que as frações líquidas dos ensaios apresentam compostos nas duas gamas.

A percentagem de destilado, na gama da gasolina, p.e.< 185°C , foi de cerca de 40% para os ensaios com CoMo e FCC e de 30% para o ZSM-5 e ensaio não-catalítico. Os ensaios sem catalisador e catalisado por CoMo obtiveram a percentagem total de destilado maior de 65% e 73%, respetivamente. Nos dois ensaios catalisados por FCC e ZSM-5, obteve-se uma percentagem total de destilado de 60% e 40%. Estes valores estão igualmente de acordo com a figura 7.22, como esperado, já que os ensaios nos quais se obtiveram valores mais elevados de % de destilado, foram os ensaios que apresentaram maior teor de compostos de cadeia mais longa, C13-C20.

As curvas de destilação, e a análise gráfica anterior, figuras 7.18 a 7.27, sugerem que os produtos líquidos obtidos talvez possam ser usados como misturas em motores de ignição comandada, vulgo gasolina, já que a maioria dos compostos se encontra nesta gama. No entanto, de modo a confirmar esta possibilidade, terão de ser feitos testes físico-químicos adicionais aos produtos líquidos obtidos.

7.4.3.2 Condições experimentais II

O gráfico da figura 7.29 apresenta as curvas de destilação para os ensaios do segundo grupo. Neste segundo grupo, tal como nos ensaios anteriores, as curvas de destilação encontram-se entre a da gasolina e a do gasóleo, mostrando novamente a presença de compostos das duas gamas nas frações líquidas obtidas, como esperado.

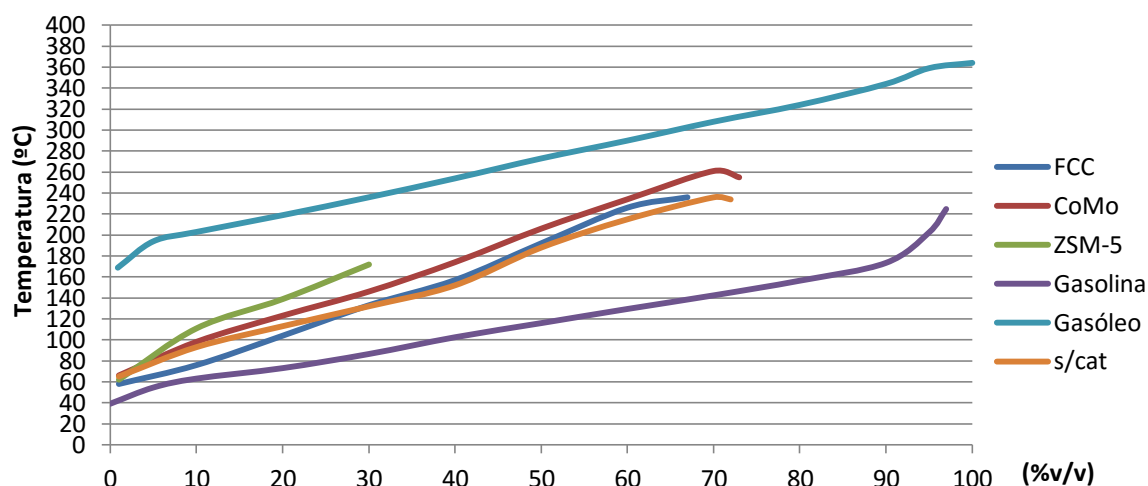


Figura 7.27 - Comparação das curvas de destilação obtidas em cada ensaio com as curvas da gasolina e gasóleo para $T=390^{\circ}\text{C}$, $P=6\text{bar}$, $TR=35\text{ min}$

O ensaio com o catalisador bifuncional apresentou uma percentagem total de destilado idêntica ao anterior, 73%. O ensaio não-catalítico neste segundo grupo, apresentou uma percentagem de destilado de 72%, valor superior ao ensaio homólogo nas condições experimentais I. No ensaio com FCC obteve-se uma % de destilado de 67%, ligeiramente superior ao ensaio catalítico homólogo. O ensaio catalisado pelo zeólito apresentou, neste segundo ensaio, a menor percentagem de destilado, de apenas 30% na gama da gasolina. Nos restantes ensaios obteve-se 40% de destilado nesta gama.

O presente estudo, e tendo em conta os ensaios dos dois grupos, apresentou teores mais elevados de compostos mais pesados, de cadeia mais longa, e portanto com pontos de ebulição superiores, comparando com o estudo de *Kuznetsov et al*, no qual se obtiveram maioritariamente compostos com p.e. $<180^{\circ}\text{C}$ (C7-C13).

Os valores são concordantes, como esperado, com a análise anterior, sugerindo novamente a possibilidade de utilização do produto líquido em misturas com a gasolina, já que apresentam teores de compostos mais elevados na gama C5-C12.

7.5 Efeito das condições experimentais nos ensaios

Seguidamente, será feita a análise do efeito das condições experimentais I ($T=430^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{bar}$ e $TR=10\text{ min}$) e condições experimentais II ($T=390^{\circ}\text{C}$, $P=6\text{bar}$ e $TR=35\text{ min}$), na seletividade de compostos produzidos na fração gasosa e líquida de cada ensaio realizado.

7.5.1 Sem catalisador

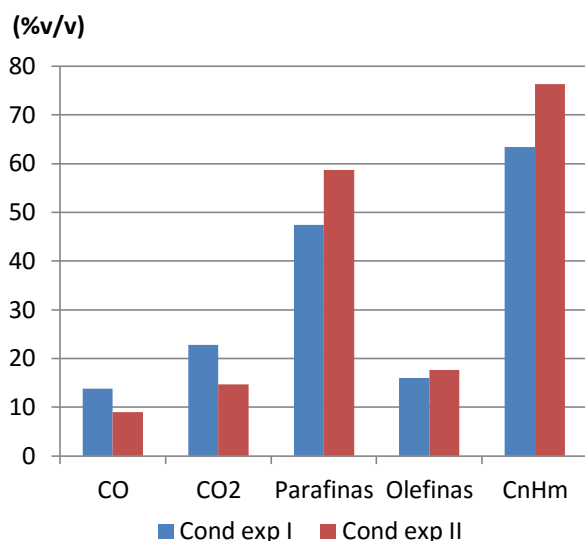


Figura 7.28 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO₂, Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fração gasosa obtida nos dois ensaios não-catalíticos

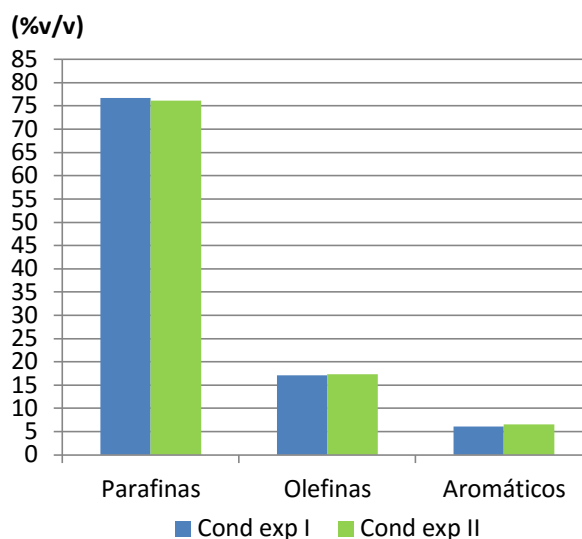


Figura 7.29 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fração líquida obtida nos dois ensaios não-catalíticos

Tendo em conta a análise feita previamente, figuras 7.2 e 7.3, as condições experimentais influenciaram primeiramente na distribuição dos produtos nas reações não-catalíticas, principalmente nos rendimentos mássicos líquidos e gasosos. Sob as condições experimentais I, o rendimento de líquidos foi de 75,6 % (m/m), enquanto que no segundo ensaio o rendimento da fração líquida foi inferior, 55% (m/m). No primeiro ensaio o rendimento gasoso foi de 12,5% (m/m) e no segundo ensaio foi de 34,5% (m/m). Tendo em conta os referidos valores, um tempo de reação superior parece ter favorecido as reações de *cracking* para formar compostos mais leves de cadeia mais curta, e portanto um maior teor de compostos gasosos, tal refletiu-se igualmente na fração líquida obtida nos dois ensaios, pois havendo uma extensão maior destas reações, certos compostos voláteis poderão ter-se formado a partir de compostos líquidos de cadeia mais longa.

Observando os gráficos das duas figuras, 7.30 e 7.31, constata-se que as duas condições experimentais utilizadas, influenciaram principalmente na seletividade de compostos gasosos, não apresentando praticamente alterações na seletividade de hidrocarbonetos líquidos. O parâmetro que parece ter influenciado mais na seletividade de compostos gasosos, nestes ensaios, foi a temperatura. As reações de descarboxilação e descarbonização são favorecidas a temperaturas mais elevadas (Krár *et al*, 2010). No primeiro ensaio não-catalítico com T=430°C, é visível uma intensificação nestas reações, observando-se um teor de CO₂ e CO, superior em 5 % (v/v) e 3% (v/v) respetivamente, face ao segundo ensaio com T=390°C. O aumento destes dois gases implica a perda de átomos de carbono e portanto uma menor produção de hidrocarbonetos gasosos (Barradas, 2013), tendo-se verificado igualmente um valor mais baixo de C_nH_m no primeiro ensaio, principalmente de compostos saturados.

7.5.2 Na presença de FCC

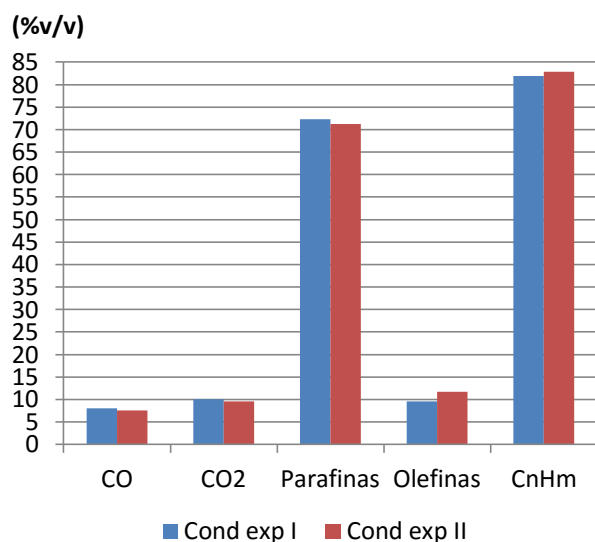


Figura 7.30 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO₂, Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fração gasosa obtida nos dois ensaios catalisados por FCC

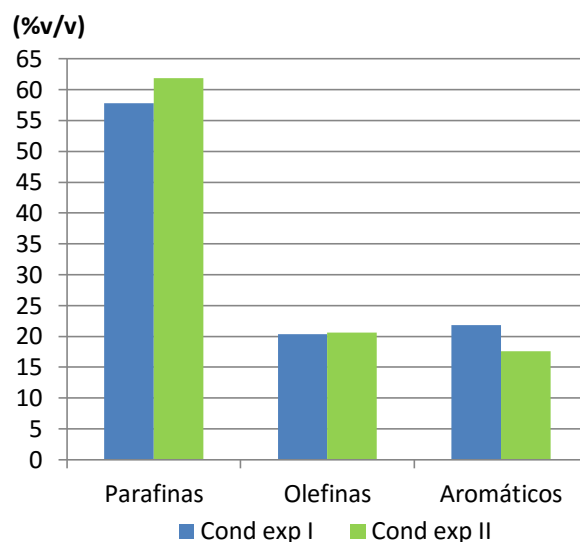


Figura 7.31 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fração líquida obtida nos dois ensaios catalisados por FCC

Atendendo aos rendimentos mássicos obtidos nos dois ensaios, constata-se pouca alteração nos vários valores obtidos, sob as duas condições experimentais diferentes. A fração gasosa apresentou valores entre 11,23-11,93%(m/m), ligeiramente superior no primeiro ensaio. A fração líquida apresentou valores entre 44,8-45,6%(m/m), valor superior no segundo ensaio. O rendimento sólido apresentou igualmente valores similares nos dois ensaios, 39-40,4%(m/m).

Tratando-se de um catalisador que favorece as reações de *cracking* (Knothe, 2010), como mencionado anteriormente, e sendo utilizada uma temperatura de reação mais elevada no primeiro ensaio ($T=430^{\circ}\text{C}$), que permite a intensificação das referidas reações (Barradas, 2013), seria expetável que a formação de compostos voláteis de cadeia mais curta fosse maior para o referido ensaio. Observando a figura 7.32, verifica-se que tal não aconteceu, e que as duas condições experimentais pouco influenciaram na produção de compostos gasosos, apresentando teores muito similares para os dois ensaios, apenas com um ligeiro aumento no primeiro ensaio (1%(v/v)). Também era esperado que a produção de CO e CO₂, fosse consideravelmente maior no mesmo ensaio, tendo em conta, como mencionado, que a temperaturas mais elevadas as reações de descarboxilação e descarbonização são mais severas (Krár *et al*, 2010). No entanto, como se pode observar, pela mesma figura, as concentrações destes dois gases são praticamente iguais, com diferenças de apenas meio ponto percentual, independentemente das condições utilizadas.

Na fração líquida, e atentando no gráfico da figura 7.33, as condições experimentais II com um tempo de residência e uma pressão inicial de H₂ maiores, parecem ter favorecido as reações de *cracking*, *hydrocracking* e hidrogenação, embora seja um catalisador sem função metálica. Um tempo de residência maior permite que as ligações de compostos líquidos de cadeia mais longa, portanto mais pesados, se quebrem formando mais compostos líquidos de cadeia mais curta ou compostos voláteis (Ramdoss e Tarrer, 1998). Produziram-se compostos mais saturados no segundo ensaio, no qual também se observou uma diminuição no teor de aromáticos. O teor de olefinas no dois ensaios manteve-se muito próximo. A diferença no teor de n-parafinas e aromáticos, entre os dois ensaios, foi de cerca de 4 %.

7.5.3 Na presença de CoMo

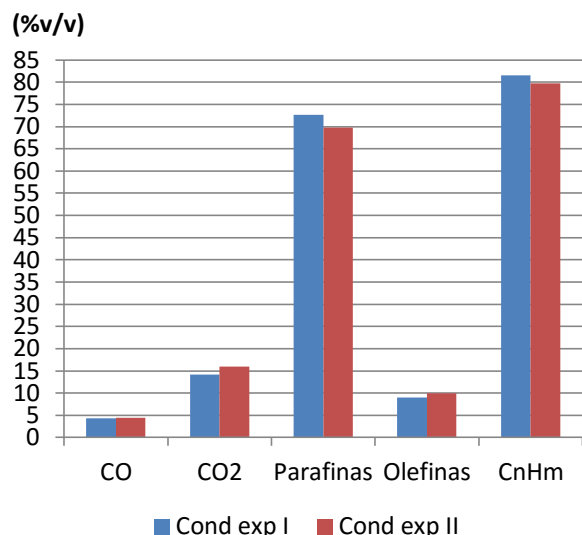


Figura 7.34 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO₂, Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fração gasosa obtida nos dois ensaios catalisados por CoMo.

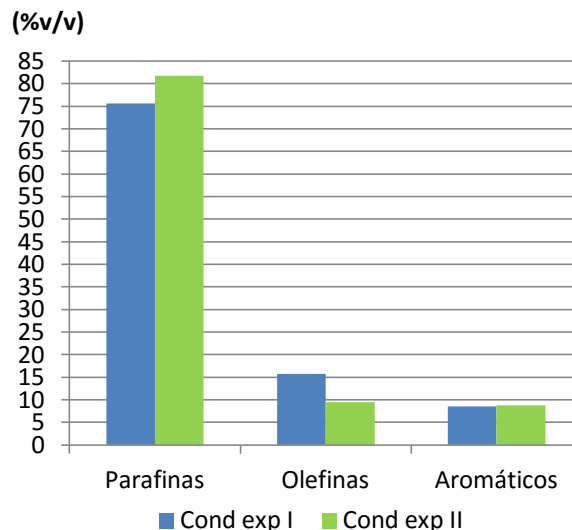


Figura 7.35 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fração líquida obtida nos dois ensaios catalisados por CoMo

A comparação da influência das condições experimentais, nos rendimentos mássicos dos dois ensaios catalisados por CoMo/Al₂O₃, é inconclusiva uma vez que, tendo sido detetada uma fuga de gases no primeiro ensaio, pensa-se que poderá reflectir-se nos rendimentos da fração gasosa e líquida do mesmo. É principalmente no rendimento líquido que se observa uma diferença maior, já que no primeiro ensaio o rendimento foi de 36,3%(m/m) e no segundo foi de 45%(m/m).

Atendendo a figura 7.34, observa-se um valor ligeiramente superior na produção de hidrocarbonetos, principalmente parafinas, sugerindo que as reações de *cracking* tenham sido ligeiramente beneficiadas pelo aumento de temperatura, tal como mencionado na literatura (Barradas, 2013). O teor de alcanos no primeiro ensaio foi superior em cerca de 3 %, reflectindo-se também no total de compostos voláteis produzidos no mesmo ensaio. Esperava-se que as reações de descarbonização e descarboxilação fossem mais intensas no primeiro ensaio, tal como mencionado anteriormente, pela temperatura mais elevada, mas tal não aconteceu.

Sendo um catalisador bifuncional caracterizado por promover a saturação dos compostos (hidrogenação) e reações de *cracking* suaves (Barradas, 2013) seria expetável que uma maior pressão inicial de H₂, e portanto um maior teor de reagente, beneficiasse as reações de *hydrocracking* e hidrogenação. Observa-se na figura 7.35, de facto, que no segundo ensaio (P=6bar), a produção de parafinas líquidas pode ter sido beneficiada tanto pela maior disponibilidade de H₂, quanto pelo tempo de reação superior (35 min), apresentando um valor ~7 % superior no segundo ensaio. O teor de olefinas foi também inferior no segundo ensaio, cerca de 6%, e o teor de aromáticos manteve-se. Para produção de um combustível na gama da gasolina, e tendo em conta a análise anterior, na seletividade de compostos, as condições experimentais mais favoráveis e que permitem uma atividade maior, para este catalisador, parecem ser as do segundo grupo.

7.5.4 Na presença de ZSM-5

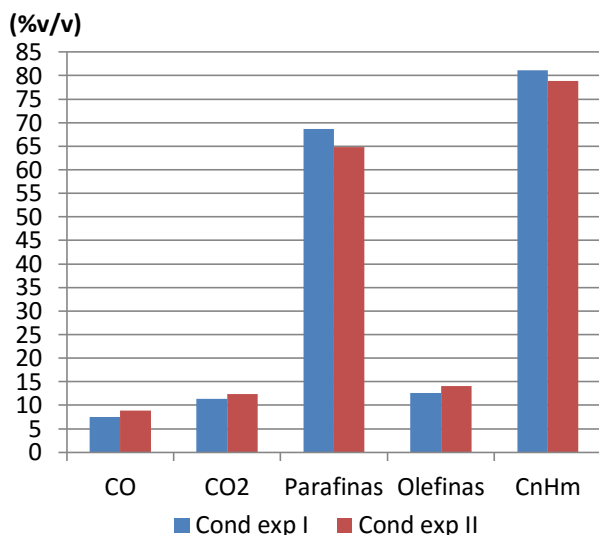


Figura 7.36 - Comparação da composição volumétrica relativa de CO, CO₂, Parafinas, Olefinas e Hidrocarbonetos (CnHm) presentes na fração gasosa obtida nos dois ensaios catalisados por ZSM-5

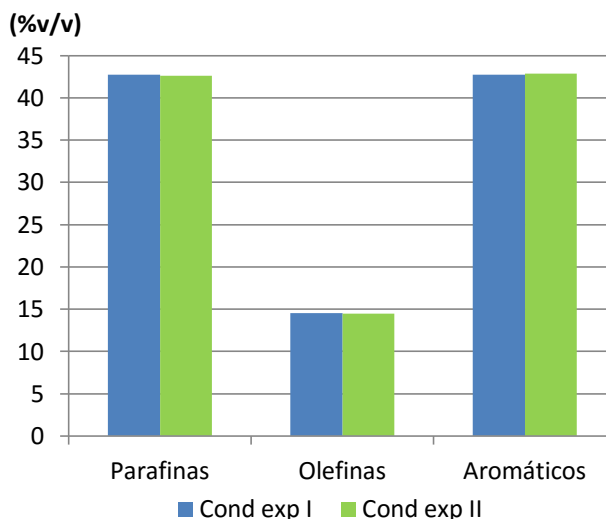


Figura 7.37 - Comparação da composição volumétrica relativa de parafinas, olefinas e aromáticos presentes na fração líquida obtida nos dois ensaios catalisados por ZSM-5

O rendimento mássico dos produtos obtidos nos dois ensaios catalisados por ZSM-5, sofreram poucas alterações sob as duas condições experimentais, apresentando valores muito similares e constatando-se pouca influência da alteração de condições experimentais. A fração líquida dos dois ensaios apresentou um rendimento entre 43-44,7% (m/m), o rendimento gasoso entre 11,5-11,9% (m/m) e o rendimento da fração sólida entre 36-39,1%, ligeiramente superior no primeiro ensaio.

Observando o gráfico da figura 7.37, constata-se, que as duas condições experimentais pouco influenciaram na seletividade de hidrocarbonetos líquidos. O teor de parafinas, olefinas e aromáticos é semelhante nos dois ensaios. A fração gasosa, observando-se o gráfico da figura 7.36, apresenta uma produção de hidrocarbonetos ligeiramente superior, principalmente de compostos saturados, no primeiro ensaio. Neste ensaio a produção de hidrocarbonetos foi superior em 2% (v/v) e a produção de parafinas foi maior em ~4%(v/v). Embora não se tratem de diferenças muito acentuadas, entre ensaios, estes valores são concordantes com a literatura uma vez que o ZSM-5 é um catalisador que promove reações de *cracking* (Knothe, 2010) e estas são favorecidas a temperaturas mais elevadas (Barradas, 2013). O teor de olefinas foi superior no segundo ensaio, provavelmente devendo-se à temperatura de reação mais baixa. As reações de descarboxilação e descarbonização podem não ter sido tão extensas quanto esperado, no primeiro ensaio (temperatura mais elevada), devido ao facto das reações de *cracking* terem sido mais intensas neste ensaio.

8 Conclusão

A literatura consultada indica que o método de hidrogenação é um método válido na valorização de resíduos plásticos e/ou lignocelulósicos, permitindo a conversão das moléculas poliméricas e dos compostos oxigenados, presentes na biomassa vegetal, num produto líquido com composição de hidrocarbonetos semelhante à dos combustíveis fósseis. Tal se verificou neste trabalho, no qual se avaliou a conversão de uma mistura de 80%PE e 20% casca de arroz, em biocombustível líquido através do referido método.

À semelhança de vários estudos realizados nesta área, que analisam o efeito das condições experimentais no processo de hidrogenação (temperatura, pressão de H_2 , tempo de reação, catalisador, etc) a fim de o otimizar, também no presente estudo foram utilizados dois grupos de condições experimentais (Cond. Exp I : $T=430^{\circ}C$; $P=2bar$; $TR=10$ min e Cond. Exp II: $T=390^{\circ}C$; $P=6bar$; $TR=35$ min), de modo a averiguar que condições seriam mais favoráveis na conversão da MP estudada e na seletividade de hidrocarbonetos produzidos nos três ensaios catalíticos realizados, em cada grupo.

Os produtos obtidos neste trabalho distribuíram-se nas frações gasosa, líquida e sólida. Foi observado que não existiram variações muito significativas entre os rendimentos totais obtidos nos dois grupos de ensaios, sendo ligeiramente menores (2 a 3%) nos ensaios catalíticos do segundo grupo. Independentemente da temperatura ser mais elevada no primeiro grupo, ou a pressão inicial ser mais elevada no segundo, e o tempo de reação ser diferente em ambos, resultaram valores totais muito próximos. No primeiro grupo obtiveram-se rendimentos totais entre 85,5% (m/m) e 97% (m/m), o valor mais baixo foi observado no ensaio catalisado com CoMo, devido à fuga de gases detetada, e o valor mais elevado resultou do ensaio não-catalítico. Pensa-se que caso não tivesse ocorrido a fuga referida, o rendimento total do ensaio teria sido semelhante aos restantes ensaios catalíticos. No segundo grupo obtiveram-se rendimentos entre 92-100%, pertencendo, novamente, o valor mais baixo ao ensaio com CoMo e o valor mais elevado ao ensaio sem catalisador. Poder-se-ia concluir que o catalisador bifuncional resulta em conversões mais baixas, no entanto, tal é inconclusivo devido à fuga detetada no primeiro ensaio. Assim, de modo a validar este resultado seriam necessário mais ensaios. A ausência de catalisador parece ter permitido conversões totais superiores. Comparando com outro estudo de mistura de PE e matéria lignocelulósica, os rendimentos totais obtidos neste trabalho foram todos mais elevados.

Nos ensaios do primeiro grupo obtiveram-se rendimentos de fração líquida entre 36% e 75%, da fração gasosa entre 9% e 12% e a fração sólida valores entre 9% e 40%. Foi, portanto, no total de produto líquido e sólido obtido, neste grupo de ensaios, que se observaram diferenças mais acentuadas, sendo que no ensaio não-catalítico se registou a maior conversão em líquido e o menor valor de fração sólida. Entre ensaios catalíticos o total de sólido obtido foi muito semelhante. A fração gasosa obtida no dois ensaios com catalisadores de *cracking*, apresentou valores similares e próximos também ao do ensaio não-catalítico. O ensaio com CoMo apresentou o rendimento gasoso menor, uma vez mais, devido à fuga de gases.

No segundo grupo a fração líquida obtida nos vários ensaios apresentou valores entre 44-55%, a fração gasosa entre 9-34% e a fração sólida 10-39%. O ensaio não-catalítico sob as cond. exp. II apresentou diferenças maiores face ao ensaio homólogo do primeiro grupo. O segundo ensaio sem catalisador apresentou um rendimento gasoso consideravelmente superior ao anterior, cerca de 22% mais, sugerindo que estas condições experimentais promoveram as reações de *cracking* neste ensaio, permitindo a maior formação de compostos voláteis e de cadeia mais curta, resultando numa diminuição da fração líquida obtida, como observado. O rendimento líquido neste mesmo ensaio foi

uma vez mais o maior. Nos ensaios catalíticos o rendimento líquido foi praticamente igual e a fração gasosa apresentou também valores semelhantes aos dos ensaios homólogos do primeiro grupo.

O *hydrocracking* de PE resulta num produto gasoso com compostos maioritariamente na gama C1-C4, e num produto líquido com compostos maioritariamente <C14, como reportado na literatura. A fração gasosa obtida nos vários ensaios era composta essencialmente por hidrocarbonetos, desde o CH₄ ao C₄H₁₀, por CO₂ e CO (devido à presença de compostos oxigenados na MP). A produção de hidrocarbonetos gasosos variou entre 63-82% nos ensaios do primeiro grupo e entre 76-82% nos ensaios do segundo grupo. Os ensaios sem catalisador apresentaram os menores valores e os ensaios catalíticos apresentaram valores muito próximos entre si, principalmente no primeiro grupo. Os ensaios catalisados por FCC foram os que produziram mais hidrocarbonetos gasosos, ainda que apresentando valores apenas ligeiramente mais elevados que os restantes ensaios catalíticos. As reações de descarboxilação e decarbonização foram, no geral, mais extensas nos ensaios não-catalíticos. O valor de PCS_G foi superior nos ensaios com catalisadores de *cracking*, nos dois grupos, e consequentemente o Índice de Wobbe também. Os valores deste último parâmetro, caracterizador dos gases combustíveis, foi próximo do do gás natural, em todos os ensaios.

Este produto gasoso pode ser utilizado em queimadores de gases, na produção de energia térmica que alimente reatores onde o processo de hidrogenação decorre, permitindo deste modo diminuir custos associados ao aquecimento e pode também ser recirculado no processo e reutilizar-se o teor de hidrogénio como reagente na reação. O uso deste combustível gasoso poderá também ser utilizado em instalações de processamento dos grãos de arroz, permitindo assim baixar custos energéticos que lhe estão associados e reutilizar um resíduo que é resultante do mesmo.

Tendo em conta a composição da fração líquida resultante, nos ensaios dos dois grupos, os ensaios catalíticos registaram um teor mais elevado de aromáticos, face ao ensaio não-catalítico. Nos ensaios catalisados por FCC e ZSM-5, nos dois grupos, observaram-se concentrações mais elevadas destes compostos, sendo superiores no ensaio catalisado pelo zeólito, devido à sua estrutura porosa. Observou-se uma concentração superior de n-parafinas no ensaio não-catalítico e catalisado por CoMo, em ambos os grupos. O valor destes dois ensaios foi muito próximo sendo ligeiramente superior no ensaio não-catalítico, que apresentou um teor de compostos saturados de 76%, seguido do ensaio com CoMo de 75%. Nos ensaios catalisados por ZSM-5 o teor de n-parafinas foi de 42% sob as duas condições experimentais utilizadas, sugerindo que estas pouco influenciaram na conversão em compostos mais saturados. Com o catalisador FCC o teor de n-alcanos foi mais elevado no segundo ensaio, passando de uma concentração de 57% no primeiro ensaio, para 61%, sugerindo que as cond. exp. II, com tempo de reação e pressão inicial de H₂ mais elevadas, foram mais favoráveis para a saturação de compostos.

Para todos os ensaios se verificou que a formação de hidrocarbonetos líquidos se encontrou maioritariamente na gama da gasolina, ou seja, compostos de cadeia C5-C12, e uma pequena percentagem na gama do gasóleo, C13-C20, ou de cadeia superior. A percentagem de compostos na gama da gasolina no total de fração líquida, apresentou valores entre 82-97% em todos os ensaios, sendo superior nos ensaios catalisados por FCC e ZSM-5, confirmando que são catalisadores que promovem reações de *cracking* e portanto formam mais compostos de cadeia mais curta. Os ensaios catalisados por ZSM-5 não apresentaram praticamente formação de n-parafinas para além de n-C12. No entanto, e relativamente ao teor total de compostos de cadeia entre C5-C12, na fração líquida, os ensaios catalisados por CoMo e ensaios não-catalíticos foram os que apresentaram maiores concentrações, tanto nos ensaios do primeiro quanto do segundo grupo. As cond. exp. II, parecem ter favorecido a formação de mais compostos de cadeia mais curta no ensaio não-catalítico, uma vez que

o teor de compostos na gama da gasolina foi maior no segundo ensaio (+4%(v/v)). Para os ensaios catalisados por FCC e ZSM-5 as referidas condições experimentais diminuíram a formação de compostos C5-C12, sugerindo que as cond. exp. I (temperatura mais elevada, $T=430^{\circ}\text{C}$) são as mais benéficas na formação de compostos na gama da gasolina, para estes dois catalisadores. Nos dois ensaios catalisados por CoMo obtiveram-se as mesmas concentrações de compostos nas duas gamas referidas.

Tendo em conta os limites máximos de teores de benzeno, aromáticos e olefinas, nas especificações ambientais da Diretiva 2003/17/CE, ANEXO I, para combustíveis do tipo gasolina, os ensaios que apresentaram valores consideravelmente abaixo dos estipulados, foram os ensaios não-catalíticos e os ensaios catalisados por CoMo.

No que respeita à análise de influência das condições experimentais, I e II, na formação de compostos, observaram-se alterações pouco significativas, no geral, entre ensaios. Tendo em conta o produto gasoso obtido em todos os ensaios, as cond. exp. I, com temperatura mais elevada de $T=430^{\circ}\text{C}$, favoreceram a formação de compostos voláteis saturados em todos os ensaios catalíticos, ao contrário do ensaio não-catalítico, para o qual as cond. exp. II parecem ter sido mais benéficas para esse efeito, com um teor de hidrocarbonetos ~13% superior no segundo ensaio.

Na fração líquida do ensaio sem catalisador e ensaio com ZSM-5, a composição de hidrocarbonetos foi exatamente a mesma, independentemente das condições experimentais utilizadas. Para os ensaios catalisados por FCC e CoMo as cond. exp. II apresentaram-se mais benéficas na formação de compostos mais saturados, apresentando valores de n-parafinas mais elevados em ~4% e ~6%, respetivamente.

O produto sólido obtido em todos os ensaios, tratando-se de um resíduo carbonoso, poderá ser utilizado para produzir carvão ativado ou ser utilizado como fertilizante.

Tendo em conta todos os ensaios, e a análise feita, para a produção de hidrocarbonetos gasosos, e portanto combustível gasoso, os ensaios não-catalíticos apresentaram os rendimentos de fração gasosa mais elevados de todos os ensaios, no entanto com concentrações de hidrocarbonetos mais baixas face aos ensaios catalíticos. Por sua vez, os ensaios catalisados por FCC apresentaram concentrações de hidrocarbonetos maiores, em relação a todos os ensaios e principalmente em relação ao ensaio não-catalítico. Para este efeito e para este catalisador, as cond. exp. I, onde se recorreu a uma temperatura mais elevada, foram mais vantajosas na formação de compostos voláteis saturados e de cadeia mais curta, tornando-o a opção catalítica mais interessante para produção de combustível gasoso. No entanto, seria necessária uma análise adicional de custos de operação (incluindo os custos associados à utilização do catalisador) para concluir se de facto seria mais vantajoso em relação ao ensaio não-catalítico.

Para produção de combustível líquido, tendo em conta a seletividade de compostos, os ensaios realizados sem catalisador e catalisados por CoMo, obtiveram compostos mais saturados e de cadeia mais curta, uma vez que ambos apresentaram maiores teores de n-parafinas e teores mais elevados na gama da gasolina, C5-C12. Considerando os valores de conversão total e de rendimento líquido, os ensaios não-catalíticos obtiveram valores mais elevados (principalmente rendimento líquido) em comparação com os ensaios com catalisador bifuncional. Ambas as condições experimentais foram favoráveis para a produção de n-parafinas e compostos de cadeia C5-C12, nos ensaios catalisados por CoMo, no entanto, sob as cond. exp. II, na presença deste catalisador, resultou no ensaio com maior produção de compostos na gama da gasolina, em relação a todos os ensaios realizados. Tendo em conta que a utilização de catalisadores implica custos adicionais, possivelmente, devido ao facto do

ensaio não-catalítico apresentar resultados tão próximos aos ensaios catalisados por CoMo, o ensaio na ausência de catalisador será o mais vantajoso face a todos os restantes.

9 Críticas ao trabalho e sugestões de trabalho futuro

Os resultados sobre a influência das condições experimentais na conversão total e na seletividade de hidrocarbonetos gasosos e líquidos, nos vários ensaios, não foram, no geral conclusivos, uma vez que as diferenças observadas nas referidas frações foram pequenas, quer a nível de conversão, quer no teor de compostos. Sugere-se, assim, a realização de ensaios adicionais com condições experimentais diferentes e/ou estudar parâmetro a parâmetro (temperatura, tempo de reação e pressão) de modo a serem encontradas as condições experimentais ótimas para cada catalisador, ou somente para os ensaios que apresentaram resultados mais vantajosos, para produção de combustíveis líquidos neste estudo (com CoMo e sem catalisador).

Para uma análise mais detalhada sobre o conteúdo de oxigénio removido e, portanto, para uma perceção maior da extensão das reações de hidrodesoxigenação, a quantificação do conteúdo de água obtido em cada ensaio deveria ter sido realizada.

De modo a avaliar a verdadeira possibilidade de misturas do composto líquido produzido à gasolina, seria necessária a completa caracterização do mesmo, nomeadamente determinar a densidade, viscosidade, poder calorífico inferior, etc. A análise das limitações das concentrações de compostos nas especificações ambientais, para combustíveis do tipo gasolina, seria mais aprofundada com uma análise adicional do teor de compostos oxigenados restantes na fração líquida de cada ensaio, de modo a perceber-se se respeitariam as limitações máximas previstas na Diretiva 2003/17/CE, ANEXO I.

A fim de se perceber a viabilidade do presente processo, e o valor económico do produto líquido obtido, seria necessário um estudo económico visando os custos associados à MP utilizada, os consumos energéticos em todas as fases, custo de H₂, etc.

10 Referências

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., Najafi, G.; 2012; “Current biodiesel production technologies: A comparative review”. *Energy Conversion and Management* 63, 138–148. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.027
- Agência Portuguesa do Ambiente - www.apambiente.pt (consultado em Março de 2016)
- Agronegócios - www.agronegocios.eu (consultado em Março de 2016)
- Aguado, José; David P. Serrano; 1999; “ Chapter 6: Hydrogenation”; *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*; Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Ahmed, Shakeel; Shalabi, Mazen A.; “Preparation and Characterization of Co-Mo/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts”; The Research Institute, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Department of Chemical Engineering, Saudi Arabia
- Almeida, Ana Sofia; Marques, Paula; 2013; “A importância da cultura do arroz em Portugal e no Mundo”, INIAV – Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária
- Alonso, David Martin; Bond, Jesse Q.; Dumesic, James A.; 2010; “Catalytic conversion of biomass to biofuels”; *Green Chem.* 12, 1493-1513; DOI: 10.1039/c004654j
- Al-Salem, S.M.; Lettieri, P.; Baeyens, J.; 2009; “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”; *Waste Management* 29 (2009) 2625-2643; doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004
- Angaji, Torabi; Mahmood and Hagheeghatpadjooh; Reza, Hamid; 2004; “Preparation of Biodegradable Low Density Polyethylene by Starch – Urea Composition for Agricultural Applications”; *Iran J. Chem & Chem Eng*, Vol.23, No. 1 2004
- Ardiyanti, Agnes Retno; Venderbosch, Robertus Hendrikus; Yin, Wang; Heeres, Hero Jan; 2015; “Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oils using supported metal catalysts”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 7, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9
- Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Badruddin, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S., 2012. “A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics”; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2070–2093. doi:10.1016/j.rser.2012.01.003
- Awasthi, Pragati; Shrivastava, Smriti; Kharkwal, Amit C; Varma; Ajit; 2015; “Biofuel from agricultural waste: A review”; *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* ISSN:2319-7706 Volume 4(1): 470-477
- Barcza, Marcos Villela; “Hidrogenação e Desidrogenação”; *Processos Químicos Industriais III*
- Barradas, Beatriz; 2013; Dissertação de Mestrado Integrado de Engenharia da Energia e do Ambiente: “Estudo da reação e hidrogenação das misturas de óleos de origem animal e vegetal”; Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
- Bakker, Rob; Elbersen, Wolter; Poppens, Ronald; Lesschen, Jan Peter; 2013; “Rice straw and Wheat straw. Potential feedstocks for the Biobased Economy”; Wageningen UR, Food & Biobased Research; NL Agency Ministry of Economic Affairs
- Beckman, Jayson; 2015; “Biofuel Use in International Markets: The Importance of Trade”; United States Department of Agriculture; Economic Information Bulletin Number 144, September 2015

- Beyene, Hayelom Dargo; 2014; "Recycling of Plastic Waste into Fuels, A Review"; International Journal of Science, Technology and Society, Vol. 2, No. 6, pp. 190-195. DOI: 10.11648/j.ijsts.20140206.15
- Bhutani, Naveen; 2007; Doctor of Philosophy Thesis: "Modeling, Simulation and Multi-Objective optimization of Industrial Hydrocrackers"; Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore
- Bogner, J., M. Abdelrafie Ahmed, C. Diaz, A. Faaij, Q. Gao, S. Hashimoto, K. Mareckova, R. Pipatti, T. Zhang, "Waste Management", In Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- BP Energy Outlook 2035, February 2015 (www.bp.com/energyoutlook, consultado em Dezembro de 2015)
- BP Statistical Review of World Energy, June 2015 (www.bp.com/statisticalreview, consultado em Janeiro de 2016)
- Carvalho, Graça; 2008; "Estratégia Europeia para a Energia e Alterações Climáticas"
- Centro Operativo e Tecnológico do Arroz - www.cotarroz.pt (consultado em Abril de 2016)
- CGIAR (Consultative Group for International Agricultural Research); 2010; "GRiSP-Global Rice Science Partnership", CGIAR Thematic Area 3
- Chalmin, Philippe; Gaillochet, Catherine; 2009; "From waste to resource - An abstract of world waste survey"; Cyclope, Veolia Environmental Services, Edition Economica, France.
- Cheremisinoff, Nicholas P.; 1999; "Handbook of Industrial Toxicology and Hazardous Materials"; Marcel Dekker Inc
- Collodi, Jason; M'Cormack, Freida; 2009; "Population Growth, Environment and Food Security: What Does the Future Hold?"; Horizon – Future Issues for development; Pilot Issue August 2009
- Cotton, Albert F.; Lynch, Lawrence D.; Macedo, Horácio; 1968, "Curso de Química", Forum Editora
- Davis, S.C; Hay, W.&Pierce, J.; 2014; "Biomass in the energy industry: an introduction"; BP p.lc. London, United Kingdom; ISBN 978-09928387-1-3
- Dayton, David C.; Carpenter, John; Farmer, Justin; Turk, Brian; Gupta, Raghubir; 2013; "Biomass Hydropyrolysis in a Pressurized Fluidized Bed Reator"; American Chemical Society; Energy & Fuels 27: 3778-3785
- DGEG (Direcção-Geral de Energia e Geologia); "Energia em Portugal, 2013"; 2015; <http://www.apren.pt/> (consultado em Janeiro 2016)
- Ding, Weibing; Liang, Jing; Anderson, Larry; 1997; "Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides"; Energy & Fuels, 11, No. 6 1219-1224; S0887-0624(97)00051-0
- Direcção Regional de Agricultura e Pescas do Centro - www.drapc.min-agricultura.pt (consultado em Março de 2016)
- Diretiva 2003/17/CE
- Diretiva (UE) 2015/1513

- Diretiva 2009/28/CE; 2009; “Parlamento Europeu e Conselho Da União Europeia”; Jornal Oficial da União Europeia (11): 42-46
- Duckens, Alfonso G.; Caemel, Bernard De; De Vos, Mar; “Waste Plastics as a Source of Petrochemical Base Materials”; Petrochemical Processes; Vrije Universiteit Brussel, Brussels Belgium
- EIA Key World Statistics 2015,
(https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf)
- Espí, E; Salmerón, A; Fontecha, A; García, Y; Real, A.I.; 2006; “Plastic films for agricultural applications”; Journal of Plastic Film and Sheeting 2006, Volume 22; 85 DOI: 10.1177/8756087906064220
- European Commission; 2013; “Environment: What should we do about plastic waste?”, New Green Paper opens EU-wide reflection; Press Release IP/13/201, Brussels
- ExxonMobil Outlook 2040, 2015 (www.exxonmobil.com/energyoutlook)
- E4tech; 2008; “Biofuels Review: Advanced Technologies Overview” for the Renewable Fuels Agency
- Fernandes, Iara J.; Santos, Emanuele C.A. dos; Oliveira, Roxane, Reis, Janaína M.; Calheiro, Daiane; Moraes, Carlos A. M.; Modolo, Regina C.E.; 2015; “Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa”; Universidade do Vale do Rio dos Sinos; 6º Forum Internacional de Resíduos Sólidos
- Foletto, E.L.; Kuhnen, N.C; José. H.J.; 2000; “Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre”; Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; Cerâmica 46 (300) 210-213
- Formighieri, C; 2015; “Chapter 2: Biofuels an Emerging Industry”; *Solar-to-fuel conversion in algae and cyanobacteria* ;Springer International Publishing, SpringerBriefs in Environmental Science, DOI 10.1007/978-3-319-16730-5_2
- Garforth, Arthur A.; Ali, Salmiaton; Hernández-Martínez, Jesús; Akah, Aaron; 2005; “Feedstock recycling of polymer wastes”; Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) 419-425; DOI:10.1016/j.cossms.2005.04.003
- Ghosh, Premamony; 2006; “Polymer Science: Fundamentals of Polymer Science – Basic Concepts”; Polymer Study Centre; “Arghya” Haltu, Kolkat
- Gomes, Jefferson Roberto; Bezergianni, Stella; Zotin; José Luiz; Sousa-Aguiar, Eduardo Falabella; 2015; “Biofuels Generation via Hydroconversion of Vegetable Oils and Animal Fats”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 9, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9
- Gourmelon, Gaelle; 2015; “Global Plastic Production Rises, Recycling Lags”; Vital Signs, Global Trends That Shape Our Future; Worldwatch Institute
- GRFA (Global Renewable Fuels Alliance); 2015; “GHG Emission reductions from world biofuel production and use”; Prepared by (S&T)² Consultants Inc
- Gracia, Carlos; “Capítulo 4: Bioetanol”; *Biocombustibles: ¿energía o alimento*
- Guisnet, Michel; Cerqueira, Henrique S.; Figueiredo, José Luís; Ribeiro, Fernando Ramôa; 2008; “Desativação e Regeneração de Catalisadores”; Fundação Calouste Gulbenkian

- Hausoul, Peter J. C.; Oltmanns, Jens U.; Palkovits, Regina; 2015; “Hydrogenolysis of Cellulose and Sugars”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 5, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N.; 2009; “Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review”. *Appl. Catal. A Gen.* 363, 1–10. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.021
- Hernandez-Martinez, Jesus; Cresswell, David; Garforth, Arthur A.; “Feedstock Recycling of Plastic Wastes by Hydrocracking”; University of Manchester – School of Chemical Engineering and Analytical Science, Environmental Technology Centre, United Kingdom
- Hudec, Pavol; 2011; “FCC Catalyst – Key Element in Refinery Technology”; 45th International Petroleum Conference; Bratislava Slovak Republic
- Hughes, Stephen R.; Gibbons, William R.; Moser, Bryan R.; Rich, Joseph O.; 2013; “Sustainable Multipurpose Biorefineries for Third-Generation Biofuels and Value-Added Co-Products”; Chapter 9, *Biofuels- Economy, Environment and Sustainability*; dx.doi.org/10.5772/54804
- Instituto do PVC – www.institutodopvc.org (consultado em Março de 2016)
- Jaramillo, Luz Marina; 2001; “Curso de Química Orgánica General”; Facultad de Ciencias – Departamento de Química; Universidad del Valle, Santiago de Cali
- Jogo, Manuela; Cardoso, Aurora; Gírio, Francisco; “Panorama da Produção e Importação de Biocombustíveis em Portugal – ano de 2014”; LNEG
- Jorgensen, Henning; Kristensen, Jan Bach; Felby, Claus; 2007; “Enzymatic conversion of lignocellulosic into fermentable sugars: challenges and opportunities”; *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 1: 119-134, DOI: 10.1002/bbb.4;
- Kahn, Ribeiro S.; S. Kobayashi; M. Beuthe; J. Gasca; D. Greene, D. S. Lee, Y. Muromachi, P. J. Newton, S. Plotkin, D. Sperling, R. Wit, P. J. Zhou; 2007: “Transport and its infrastructure”. In *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Kennema, Marco; Theyssen, Nils; 2015; “Safety and Practical Aspects of Liquid-Phase Hydrogenation”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 13, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9
- Kilpiö, Teuvo; Sifontes, Victor; Eränen, Kari; Murzin, Dmitry Yu.; Salmi, Tapio; 2015; “Reactor Technology and Modeling Aspects for the Hydrogenation of Components from Biomass”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 12, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9
- Knothe, Gerhard; 2010; “Biodiesel and Renewable Diesel: A Comparison”; *Progress in Energy and Combustion Science* 36: 364–73; doi:10.1016/j.pecs.2009.11.004
- Kobayashi, Hirokazu; Ohta, Hidetoshi; Fukuoka, Atsushi; 2015; “Noble Metal Catalysts for Conversion of Lignocellulose under Hydrogen Pressure”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 3, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9

- Krár, Márton; Kovács, Sándor; Kalló, Dénes; Hancsók, Jenő; 2010; “Fuel Purpose Hydrotreating of Sunflower Oil on CoMo/Al₂O₃ Catalyst” *Bioresource technology* 101: 9287–93; doi:10.1016/j.biortech.2010.06.107
- Kumar, Niraj; Varun; Chauhan, Sant Ram; 2013; “Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review”; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 633–658. doi:10.1016/j.rser.2013.01.006
- Kumar, Sachin; Panda, Achyut K.; Singh, R.K.; 2010; “A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel”; *Resources, Conservation and Recycling*, 55, 893-910; doi:10.1016/j.resconrec.2011.05.005
- Kunwar, Bidhya; Cheng, H.N; Chandrashekar, Sriram R; Sharma, Brajendra K.; 2015; “Plastics to fuel: a review”; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, No 54, 421-428; DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.015
- Kuznetsov, B.N.; Sharypov, V.I.; Kuznetsova S.A; Taraban’ko, V.E; Ivanchenko N.M.; 2009; “The study of different method of bio-liquids production from wood biomass and from biomass/polyolefine mixtures”; *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 7051-7056; doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.024
- Leite, Rogério Cerqueira; Cortez, Luís Augusto Barbosa; “O etanol combustível no Brasil”; *Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas*
- Lepoutre, Priscilla; “The Manufacture of Polyethylene”; X-Polymers-J-Polyethylene-1; Transpak Industries Ltd
- Li, Ning; Wang, Wentao; Zheng, Mingyuan; Zhang, Tao; 2015; “General Reaction Mechanisms in Hydrogenation and Hydrogenolysis for Biorefining”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 2, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9
- Li, Ying; Ding, Xuefeng; Guo, Yupeng; Rong, Chunguang; Wang, Lili; Qu, Yuning; Ma, Xiaoyu; Wang, Zichen; 2011; “A new method of comprehensive utilization of rice husk”; *Journal of Hazardous Materials* 186: 2151-2156, DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.01.013
- Liu, Kui; Meuzelaar, L.C.; 1996; “Catalytic reactions in waste plastics, HDPE and coal studied by high-pressure thermogravimetry with on-line GC/MS”; *Fuel processing Technology* 49 1-15; PII S0378-3820(96)01027-2
- Lorenzetti, Daniel Benitti; Neuhaus, Mauricio; Schwab, Natalia Teixeira; 2012; “Gestão de resíduos e a Indústria de beneficiamento de arroz”; *Revista Gestão Industrial*, ISSN 1808-0448/v.08, n 01: p.219-232, DOI: 10.3895/S1808-04482012000100011
- Lutz, Wolfgang; Qiang, Ren; (2002); “Determinants of Human population growth”; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B (2002) 357, 1197-1210*, DOI 10.1098/rstb.2002.1121; The Royal Society.
- Magrini, Alessandra; Melo, Caio Kawaoka; Castor Jr., Carlos Alberto e outros; 2012; “Impactos ambientais causados pelos plásticos – Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos”; *E-papers*, Rio de Janeiro; ISBN 978-85-7650-364-4
- Marelli, Luísa; Padella, Monica; Edwards, Robert; Moro, Alberto; Kousoulidou Marina; Giuntoli, Jacopo; Baxter, David; Vorkapic; Veljko; Agostini, Alessandro; O’Connell, Adrian; Lonza, Laura; Garcia-Lledo, Lilian; 2015; “The impact of biofuels on transport and the environment, and their connection with agricultural development in Europe- Study”; *European Parliament Policy Department B: Structural and Cohesion Policies*

- Mesquita, Luís; 2005; “Capítulo 2: Caracterização dos Gases Combustíveis” In Redes de Gás
- Mikkonen, Seppo; Hartikka, Tuuka; Kuronen, Markku; Saikkonen Pirjo; 2012; “HVO, Hydrotreated Vegetable Oil- A Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines”; Neste Oil Corporation
- Modak, Prasad; Wilson, David C.; Velis, Costas; 2015; “Global Waste Management Outlook, Chapter 3: Waste Management Global Status”, United Nations Environmental Programme
- Mohan, Mukesh; “Hydrocracking Fundamentals & Features”
- Mohapatra, Avinash; Sihgh, Manpreet; 2008; Bachelor of Technology Thesis in Chemical Engineering: “Preparation of Liquid Fuels From Waste Plastics”; Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela
- Morrison, Robert T.; Boyd, Robert N; 1993; “Química Orgânica”; 10^a Edição; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- Mota, Claudio J.A; Rosenbach Jr., Nilton; 2011; “Carbocations on Zeolites. Quo Vadis?”; J. Braz. Chem. Soc. Vol. 22, No.7, 1197-1205, Sociedade Brasileira de Química 0103 – 5053
- Munõz, Deseada Berenguer; 2008; Tesis Doctorales: “Craqueo catalítico de polímeros: Estudio de diferentes sistemas polímero/catalisador”; Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química
- Murty, M.V.S; Rangarajan, P.; Grulke, E.A; Bhattacharyya, D.; 1995; “Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products”; Fuel Processing Technology 49: 75-90; PII S0378-3820(96)01040-5
- Mussato, S.I; Teixeira J.A; 2010; “Lignocellulose as raw material in fermentation processes”; Current Research, Technology and education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, A. Mendez-Villas (Ed.); Minho University, Portugal
- Nagrle, S.D.; Hajare, Hemant; Modak, Pankaj R.; 2012; “Utilization of Rice Husk Ash”; International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), Vol. 2 Issue 4, July August, pp.001-005, ISSN: 2248-9622
- Noreña, Luis; Aguilar Julia, Mugica, Violeta, Gutiérrez, Mirella; Torres, Miguel; 2012; “Materials and Methods for the Chemical Catalytic Cracking of Plastic Waste”; Material Recycling – Trends and Perspectives, Dr. Dimitris Achillas (Ed); ISBN: 978-953-51-0327, InTech
- Ofoma, Ifedinma; 2006; Master Thesis: “Catalytic Pyrolysis of Polyolefins”; Degree Masters of Science in Chemical & Biomolecular Engineering; Georgia Institute of Technology
- Panda, Achyut Kumar; *Waste Plastics to Fuel: A sustainable method for waste reduction and Energy Generation*; Department of Chemistry, School of Eng and Technology, Parlakhemundi, Odisha
- Parr Instrument Company, 2015 - <http://www.parrinst.com/products> (consultado em Novembro de 2015)
- Patni, Neha; Shah, Pallav; Agarwal, Shruti; Singhal, Piyush; 2013; “Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels, Review Article”; ISRN Renewable Energy Volume 2013, Article ID 902053, 7 pages; dx.doi.org/10.1155/2013/902053
- Pawelec, Barbara; Fierro, Jose Luis Garcia; 2015; “Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Liquids over Transition-Metal-Sulfide Catalysts”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 8, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-1-84973-801-9

- Pereira, André L. S.; Nascimento, Diego M. do; Cordeiro, Edna M.S; Morais, João P.S; Sousa, Men de Sá M.; Rosa, Morsyleide de F.; 2010; “Characterization of Lignocellulosic materials extracted from the banana pseudostem”; Universidade Federal do Ceará – UFC, 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites
- Pinto, Filomena; Miranda, Miguel; Costa, Paula; 2016; “Production of liquid hydrocarbons from rice crop wastes mixtures by co-pyrolysis and co-hydropyrolysis”; *Fuel* 174: 153-163, dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.075
- Pinto, F., S. Martins, M. Gonçalves, P. Costa, I. Gulyurtlu, A. Alves, and B. Mendes; 2012; “Hydrogenation of Rapeseed Oil for Production of Liquid Bio-chemicals” ; *Applied Energy* 102: 272–82
- Plasgal; Produção de Embalagens, Lda, www.plasgal.pt/plastico-2/ (consultado em Fevereiro de 2016)
- PlasticsEurope; 2015; “Plastics- The Facts 2015: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data”, Brussels
- Plastval; www.plastval.pt (consultado em Fevereiro de 2016)
- Prasara-A, Jittima; Grant, Tim; 2008; “Environmental Impacts of alternative Uses of Rice Husks for Thailand”; The 6th International Conference on LCA in the Agri-Food setor, Zurich, RMIT University
- Ramdoss, Prakash K.; Tarrer, Arthur R.; 1998; “High-temperature liquefaction of waste plastics”; *Fuel* ol. 77. No.4 pp.293-299; PII: S0016-2361(97)00193-2
- REN 21; 2015; “Renewables 2015 Global Status Report”; Paris: REN 21 Secretariat; ISBN 978-3-9815934-6-4
- Renascimento – Gestão e Reciclagem de Resíduos, Lda - www.renascimento.pt (consultado em Março de 2016)
- Rowlands, Gareth; 2002; “Hydrogenation”; Reduction and Oxidation; University of Sussex
- Saladini, Fabrizio; Patrizi, Nicoletta; Pulselli, Federico M.; Marchetini, Nadia; Bastianoni, Simone; “Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels”; 2016; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 , 221-227. doi:10.1016/j.rser.2016.07.073
- Sangwan, Kumar S.; Mor V., Dhankhar R., Bidra S; 2013; “Utilization of Rice Husk and Their Ash: A review”; *Res. J. Chem. Env. Sci.*, Volume 1 Issue 5: 126-129, ISSN 2321-1040
- Sarker, Moinuddin; Rashid, Mohammad Mamunor; 2013; “Hydrocarbon Compounds Fuel Recover from LDPE/HDPE/PP/PS Waste Plastics Mixture Using Zinc Oxide Catalyst”; *International Journal of Sustainable Energy and Environment* Vol. 1, No. 2, PP: 14 – 24, ISSN: 2327- 0330, USA
- Scheirs, J.; Kaminsky W.; 2006; “Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels” John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-02152-7
- Schüth, Ferdi; 2015; “Hydrogen: Economics and its Role in Biorefining”; *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 1, Edited by Roberto Rinaldi; RSC Energy & Environmental Series No.13; Royal Society of Chemistry ISBN: 978-1-84973-801-9
- Serrano-Ruiz, Juan Carlos; Dumesic, James A.; 2012; “Chapter 2: Catalytic Production of Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels”; *Catalysis for Alternative Energy Generation*; Springer; DOI 10.1007/978-1-4614-0344-9_2

- Silva, Paulo Regis Ferreira da; Freitas, Thais Fernanda Stella de; 2008; “Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível”; *Ciência Rural*, Santa Maria V.38, Nº3, mai-jun-2008; ISSN0103-8478
- Silva, Rafael; Haraguchi, Shirani K.; Muniz, Edvani C.; Rubira, Adley F.; 2009; “Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos”; *Quim. Nova*, Vol.32, No.3, 661-671
- Sims, Ralph Taylor, Michael; Saddler, Jack, Mabee, Warren; 2008; “From 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies- An overview of current industry and RD&D activities”; International Energy Agency Bioenergy
- Sociedade Ponto Verde (SPV); 2016; “Relatório de Atividades de 2015”; Versão 31-03-2016 www.pontoverde.pt (consultado em Abril de 2016)
- Spinacé, Márcia Aparecida da Silva; De Paoli, Marco Aurélio; 2005; “A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros”; Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; *Quim. Nova*, Vol.28, No.1, 65-72, 2005
- Sriningsih, Wiwin; Saerodji, Monica Garby; Trisunaryanti, Wega; Triyono; Armuanto, Ria; Falah, Iip Izul; 2014; “Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Models”; *Procedia Environmental Sciences* 20: 215-224; doi: 10.1016/j.proenv.2014.03.028
- Stephens E, Ross IL, Mussnug JH, Wagner LD, Borowitzka MA, Posten C, Kruse O, Hankamer B; 2010; “Future prospects of microalgal biofuel production systems”. *Trends Plant Sci* 15:554–564
- Tice, Philip; 2003; “Packaging Materials: 4. Polyethylene for food packaging applications”; ILSI Europe Report Series (International Life Sciences Institute)
- Trisunaryanti, Wega; Triyono; Rizki, Cut Novrita; Saptoadi, Harwin; Alimuddin, Zainal; Syamsiro Mochamad; Yoshikawa, Kunio; 2013; “Characteristics of Metal Supported-Zeolite Catalysts for Hydrocracking of Polyethylene Terephthalat”; *IOSR Journal of Applied Chemistry*, e-ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 4 (Jan. – Feb. 2013), PP 29-34
- Trzeciak, Mário Borges; Neves, Márcio Blanco das; Vinholes, Patrícia da Silva; Villela, Francisco Amaral; 2008; “Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel” *Informativo Abrates*, vol.18, nº1,2,3 p.030-038
- Tuttle, Mark E.; “A Brief Introduction to Polymeric Materials”; University of Washington, Dept. Mechanical Engineering
- Uçar, Suat; Karagoz, Selhan; Karayildirim, Tamer; Yanik, Jale; 2002; “Conversion of Polymers to fuels in a refinery stream”; *Polymer Degradation and Stability* 75, 161-171; PII: S0141-3910(0100215-4
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division; 2015; “World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables”. Working Paper No. ESA/P/WP.241.
- UNEP (United Nations Environment Programme) - Global Fuel Economy Initiative http://www.unep.org/transport/gfei/autotool/understanding_the_problem/Trends_and_scenarios.asp (consultado em Janeiro de 2016)
- UNEP (United Nations Environmental Programme); 2002; “Technical Guidelines on Specially Engineered Landfill (D5)”; Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, No.3, Revised Version, ISBN 92-1-158603-8; Geneva

- UNEP (United Nations Environmental Programme); 2009; “Converting Waste Agricultural Biomass into a Resource- Compendium of Technologies”
- UNEP (United Nations Environmental Programme); 2011; “Waste – Investing in resource and energy efficiency”, Towards a Green Economy
- Venkatesh, Koppampatti R.; Hu, Jianli; Tierney, John W.; Wender, Irving; 1996; “Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain Alkanes and Polyolefins over Metal-Promoted Anion- Modified Zirconium Oxides”, United States
- Vianna e Silva, M.; 1969; “Arroz”. Fundação Calouste Gulbenkian
- Vogelpohl, Thomas; 2011; “First and next generation biofuels – An overview of potentials and challenges for sustainable production and consumption”; Workshop “Exploring New Technologies” Berlin, 28 September 2011; Institute for Ecological Economy Research, Berlin, Germany
- Wannapeera, Janewit; Worasuwanarak, Nakorn; Pipatmanomai, Suneerat; 2008; “Product yields and characteristics of rice husk, rice straw and corncob during fast pyrolysis in a drop-tube/fixed-bed reactor”; Songklanakarin Journal of Science and Technology 30(3),393-404
- Wisniak, Jaime; 2005; “Catalytic Hydrogenation”; Indian Journal of Chemical Technology, Vol.12, pp.232-243; Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion University of the Negev, Israel
- Zhang, Xuesong; Lei, Hanwu; Zhu, Lei; Zhu, Xiaolu; Qian, Moriko; Yadavalli, Gayatri; Yan, Di; Wu, Joan; 2016; “Optimizing carbon efficiency of jet fuel range alkanes from cellulose co-fed with polyethylene via catalytically combined processes”; Bioresource Technology 214: 45-54, dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.086
- Zhou, Chun-Hui; Xia, Xi; Lin, Chun-Xiang; Tong, Dong-Shen; Beltramini, Jorge; 2011; “Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels”; Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 5588-5617; DOI: 10.1039/c1cs15124j
- www.worldmapper.org/posters/worldmapper_map307_ver5.pdf (consultado em Janeiro de 2016)
- www.exporthelp.europa.eu (consultado em Maio de 2016)
- <http://pubs.rsc.org> (consultado em Janeiro de 2016)

ANEXO A

Matéria Prima



Figura A.I – Fotografia da casca de arroz utilizada nos ensaios e respetivo aspeto granulométrico.



Figura A.II - Fotografia do polietileno utilizado nos ensaios e respetivo aspeto granulométrico.



Figura A.III – Fotografia da mistura de CA e PE na autoclave.

Equipamento Laboratorial

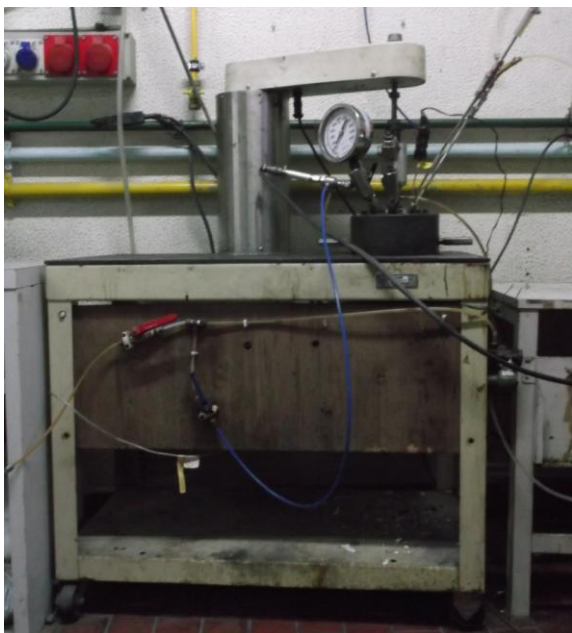


Figura A.IV – Fotografia do reator Parr Instruments, modelo 4571 e respetivo carro de suporte

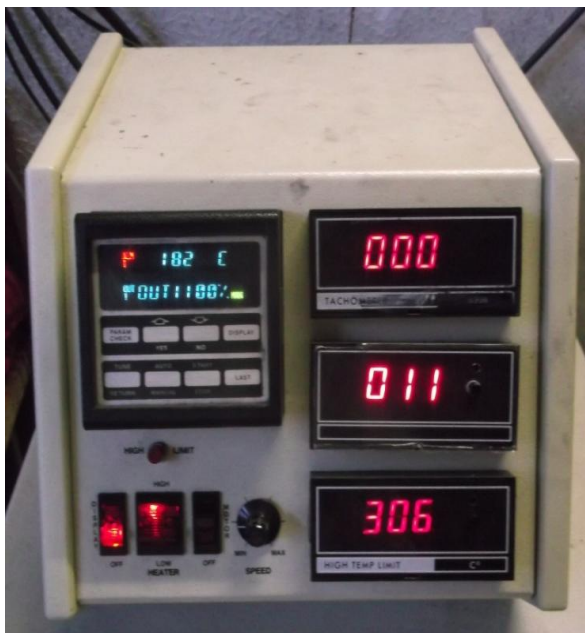


Figura A.V – Fotografia do Controlador digital Parr, modelo 4843



Figura A.VI – Fotografia do contador volumétrico



Figura A.VII - Fotografia do extrator Tecator Soxtec System HT, 1043 Extraction Unit



Figura A. VIII – Fotografia da instalação experimental para destilação fracionada do produto líquido resultante dos ensaios

ANEXO B

Tabela B.I – Fórmula geral das n-parafinas (até C25) , n- olefinas (C2-C20) , aromáticos (C6-C9) e respetivo nome.

N-PARAFINAS	CH_4	Metano	N-OLEFINAS	C_2H_4	Etileno
	C_2H_6	Etano		C_3H_6	Propeno
	C_3H_8	Propano		C_4H_8	cis-2-buteno
	C_4H_{10}	Butano		C_6H_{12}	Hexeno
	C_5H_{12}	Pentano		C_7H_{14}	Hepteno
	C_6H_{14}	Hexano		C_8H_{16}	Octeno
	C_7H_{16}	Heptano		C_9H_{18}	Noneno
	C_8H_{18}	Octano		$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	Deceno
	C_9H_{20}	Nonano		$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	Undeceno
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Decano		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	Dodeceno
	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	Undecano		$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	Trideceno
	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodecano		$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	Tetradeceno
	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	Tridecano		$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	Pentadeceno
	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Tetradecano		$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	Hexadeceno
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Pentadecano		$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	Heptadeceno
	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hexadecano		$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	Octadeceno
	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	Heptadecano		$\text{C}_{19}\text{H}_{38}$	Nonadeceno
	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Octadecano		$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	Eicoseno
	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	Nonadecano	AROMÁTICOS	C_6H_6	Benzeno
	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	Eicosano		C_7H_8	Tolueno
	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	Heneicosano		C_8H_{10}	Etilbenzeno
	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	Docosano		C_8H_{10}	m-xileno
	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	Tricosano		C_8H_{10}	o-xileno
	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	Tetracosano		C_9H_{12}	Mesitileno
	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	Pentacosano		C_7H_{14}	Metilciclohexano

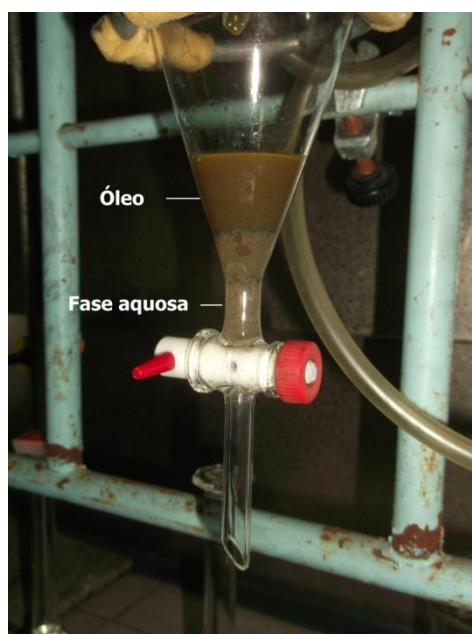


Figura B.I – Fotografia da fração líquida (óleo + fase aquosa)

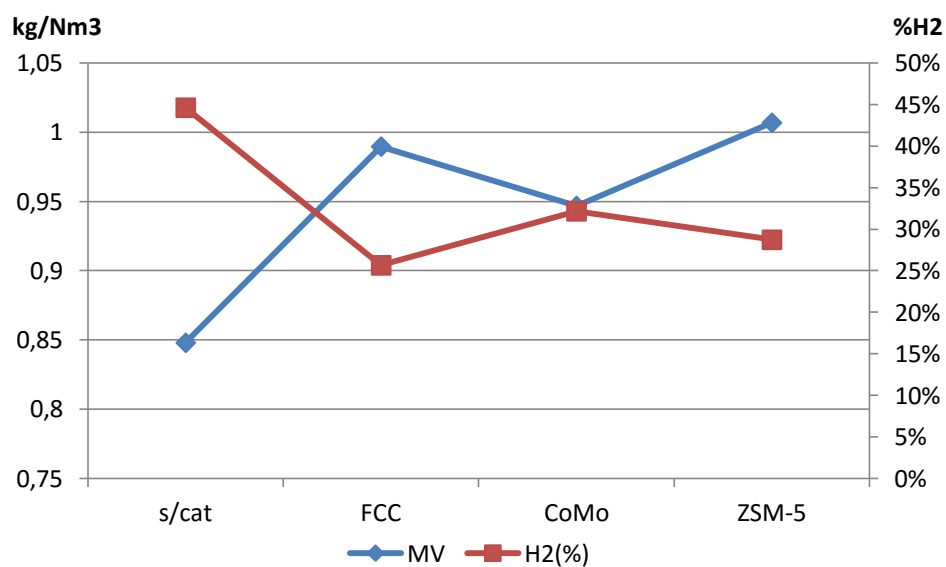


Figura B.II - Variação da massa volúmica (MV) com a quantidade de H₂ (%H₂) presente no gás nos ensaios sob as condições experimentais I (T=430°C; P=2bar; TR=10 min)

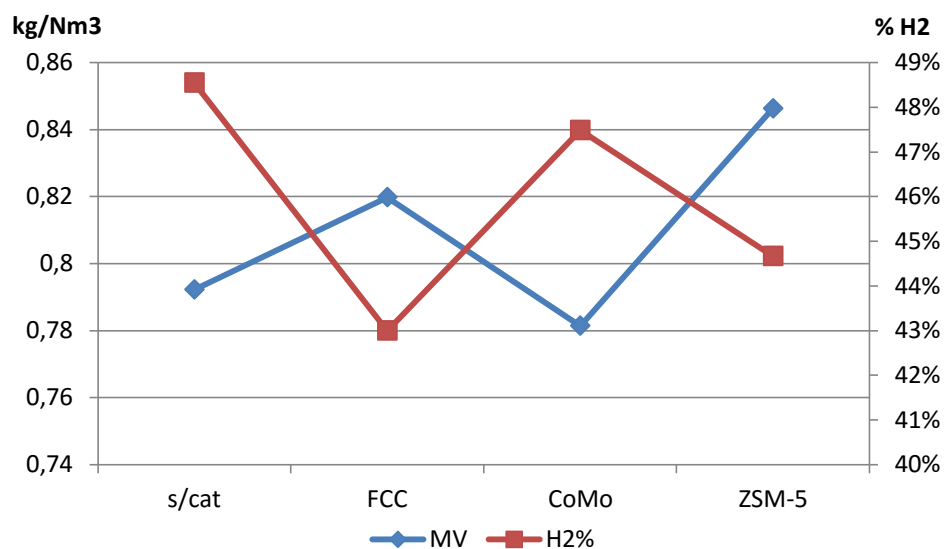


Figura B.III – Variação da massa volúmica (MV) com a quantidade de H₂ (%H₂) presente no gás nos ensaios sob as condições experimentais II (T=390°C; P=6bar; TR=35 min)

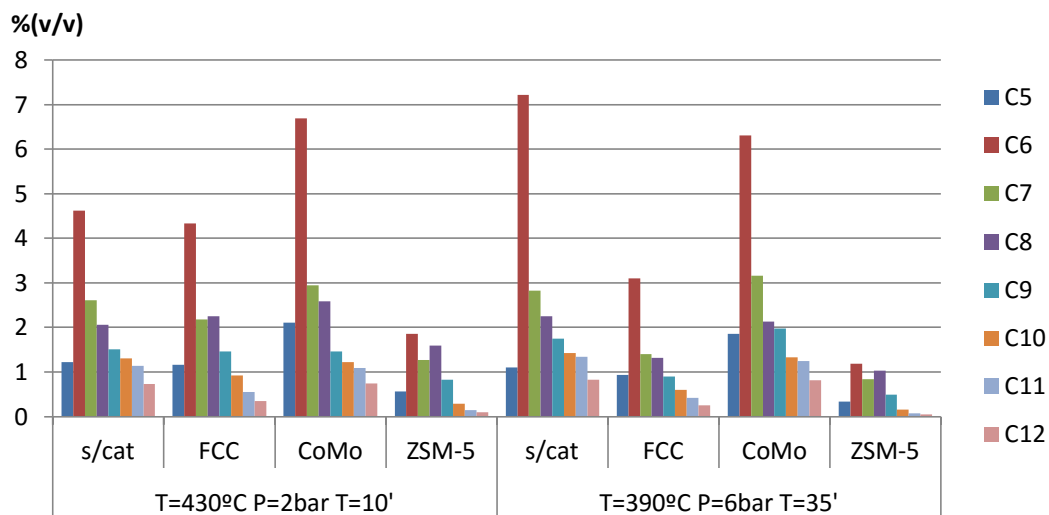


Figura B.IV – Percentagem volumétrica de compostos na gama C5-C12 em todos os ensaios

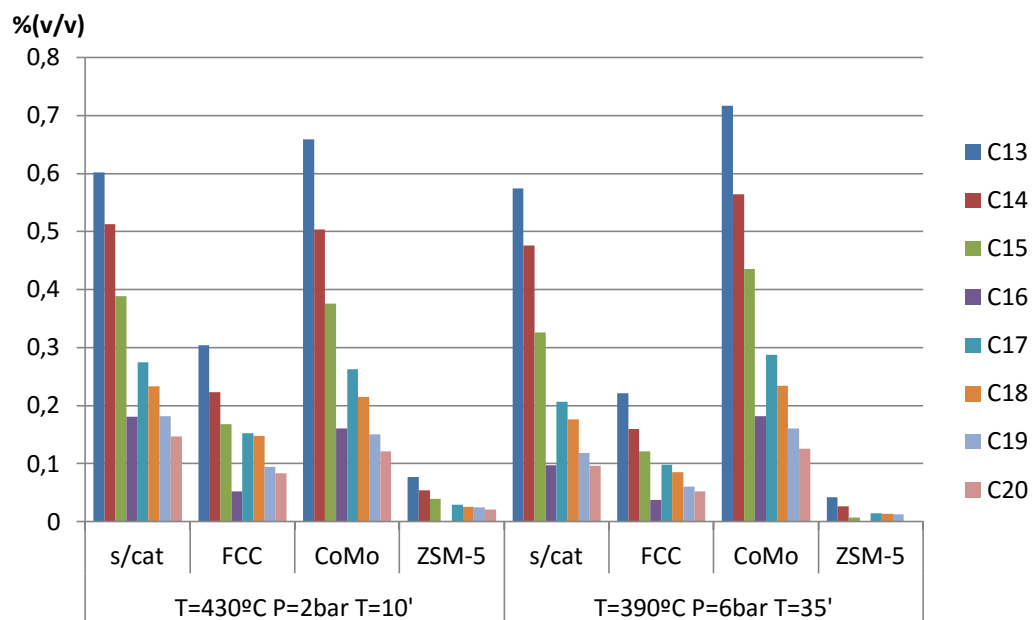


Figura B.V- Percentagem volumétrica de compostos na gama C13-C20 em todos os ensaios.